МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Научно-техническая программа
«Научные исследования высшей школы
в области приоритетных направлений
науки и техники»

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под научной редакцией
профессора ***Ю. С. Карабасова***

МОСКВА
•МИСИС•
2002

УДК 620.22

Авторы:

В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков, С.Я. Бецофен, Г.Г. Бондаренко, С.В. Бухаров, Р.З. Валиев, В.Ю. Введенский, С.С. Горелик, В.А. Григорян, А.В. Елютин, В.С. Золоторевский, А.А. Ильин, Ю.С. Карабасов, Л.В. Кожитов, А.Е. Корнев, Ю.Н. Кусакина, Е.А. Левашов, Д.В. Ливанов, А.С. Лилеев, М.Г. Мильвидский, С.А. Никулин, И.А. Новаков, Л.А. Оносова, Н.И. Полушин, Е.Э. Потапов, С.Д. Прокошкин, Л.П. Ровинская, В.Е. Романов, Д.И. Рыжонков, Б.А. Самарин, О.М. Смирнов, А.А. Столяров, И.А. Томилин, Г.А. Фомина, Г.М. Цейтлин, А.П. Шлямнев, С.Д. Шляпин, Д.В. Штанский, М.А. Штремель, Ю.Д. Ягодкин

Новые материалы. Колл. авторов. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. **– М: •МИСИС•. – 2002 – 736 с.**

Представлены результаты научно-исследовательских работ, выполненных учеными высшей школы по подпрограмме «Новые материалы» в рамках научно-технической программы Минобразования Российской Федерации «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники». Важное место занимают нанотехнологии и наноматериалы, лежащие в основе многих металловедческих задач и, в частности, в области материалов для микро- и наноэлектроники. Описаны достижения по биосовместимым материалам и сплавам с памятью. Большое внимание уделено композитам, порошкам, функциональным покрытиям, твердым сплавам и целой группе сталей и сплавов со специальными свойствами (сверхпроводящие сплавы, магнитные материалы и др.), новым полимерным материалам. Приводятся достижения по текстильным и кожевенным материалам улучшенного качества.

Для выполнения фундаментальных и прикладных исследований, включающих разработку обших принципов, привлечены специалисты в области физики, металлургии, металловедения и металлофизики, кристаллографии и рентгенографии. Комплексное решение задач – одна из особенностей вузовской науки.

Развитие исследований по созданию новых материалов, отвечающих требованиям высоких технологий, полностью соответствует приоритетным направлениям критических технологий Федерального уровня «Новые материалы и химические технологии».

Книга представляет большой интерес для студентов, научных и инженерно-технических работников, специалистов, занятых разработками и исследованиями новых материалов. Ил. 201. Табл. 102. Библиогр. список: 203 назв.

СОДЕРЖАНИЕ



Предисловие

Разработка новых материалов и технологии их получения является объективной необходимостью технического и социального развития общества. Новые материалы принято называть материалами XXI века. Без них нельзя представить существенные достижения ни в одном из важных направлений развития науки и техники. Роль новых материалов с каждым годом возрастает. По оценке американских экспертов, в ближайшие 20 лет 90 % современных материалов будут заменены принципиально новыми, что приведет к технической революции практически во всех отраслях техники.

По опубликованным данным, сегодня наиболее быстро развивающимися секторами науки являются медико-биологические исследования, далее следуют информационные технологии и третье место занимают новые материалы. В 1998 году расходы только на эти исследования в США значительно превышали расходы на оборону и космические исследования.

В настоящее время в России в области металловедения работает 41 научная школа в системах Академии наук, высшего образования и отраслевых институтов. Исследования, ведущиеся в области новых материалов, охватываются также Федеральной подпрограммой Министерства промышленности, науки и технологий.

В рамках межвузовской научно-технической программы Минобразования РФ «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» выполняются подпрограммы «Новые материалы». Головной организацией является Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет).

Для ознакомления научно-технической общественности с содержанием подпрограммы, ее научными и практическими результатами было принято решение написать настоящую книгу. В выполнении подпрограммы принимают участие 59 вузов из 28 городов РФ. По восьми разделам выполняется 123 проекта. Подпрограмма нацелена на достижение конкретных результатов использования научно-технического потенциала вузов для решения основных государственных региональных и отраслевых проблем технического прогресса в области новых материалов в рамках президентских и федеральных программ.

Высшая школа России обладает в настоящее время наибольшим научным потенциалом. Она традиционно занимает ведущие позиции в разработке основополагающих исследований и совместно с отраслевыми институтами и промышленными предприятиями концентрирует усилия на тех направлениях исследований, которые позволяют перейти от фундаментальных исследований к технологиям получения новых материалов.

Особое внимание уделено наноматериалам и нанотехнологиям, которые являются наиболее приоритетными для всего технического прогресса XXI века.

В книге приводятся конкретные примеры взаимодействия ученых и научных коллективов различной подчиненности, которые связаны исследованиями по решению поставленных задач. Это было хорошо продемонстрировано на конференциях, проведенных в рамках подпрограммы осенью 2001 года с целью оценки полноты и уровня выполнения проектов.

Следует отметить, что выполнение подпрограммы оказывает сильное влияние на повышение качества преподавания, привлечения студентов к творческой исследовательской работе. С выполнением подпрограммы связано дальнейшее развитие материально-технической, информационной баз и развитие научных школ системы высшего образования. В частности, достижением подпрограммы является созданный в МИСиС Межвузовский научно-исследовательский Центр коллективного пользования «Металлургия и металловедение». Центр располагает первоклассным оборудованием, которое позволяет анализировать все объекты выполняемых исследований: металлы и сплавы, диэлектрики, композиты, керамику, сверхтвердые материалы, органические полимерные материалы и др.

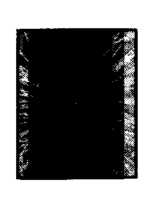
Настоящая книга характеризуется рядом особенностей. В тематическом плане она в основном отражает содержание подпрограммы, которая полностью отвечает приоритетным направлениям развития науки, технологии и техники. Ряд разделов (полимеры и композиты, материалы для микро- и наноэлектроники, металлы и сплавы со специальными свойствами, синтетические сверхтвердые материалы) соответствуют перечню критических технологий РФ.

Цель книги – дать анализ современного состояния новых материалов и научных исследований в этой области, показать перспективы их развития и взаимосвязь в рамках выполняемой подпрограммы, а также роль высшей школы в решении обсуждаемой проблемы. По каждому из разделов наряду с общими вопросами, свойствами материалов и технологией их производства указываются наиболее перспективные научно-исследовательские направления в этой области.

Книга «Новые материалы» является коллективным трудом ученых, представляющих научные школы Московского государственного института стали и сплавов, МАТИ–РГТУ им. К.Э. Циолковского, НИИ Перспективных материалов и технологий при Московском государственном институте электроники и математики, ГНУ «Научный центр порошкового материаловедения» Пермского ГТУ, Волгоградского государственного технического университета, Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, Института химических проблем микроэлектроники (Москва), Башкирского государственного университета (Уфа).

Авторы будут признательны за замечания и предложения по настоящей работе.

1 НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



В последние годы отмечается быстрый рост научного, промышленного и коммерческого интереса к новому классу материалов, появление которого отразило стремление к миниатюризации в практике построения различных объектов. Эти материалы, обладающие необычной атомно-кристаллической решеткой и демонстрирующие уникальные свойства, в России получили название ультрадисперсных материалов (УДМ), или ультрадисперсных систем (УДС), а в западной литературе — наноструктурных материалов (НСМ).

В настоящее время обе эти терминологии равноправны и к этому новому классу относят материалы с размером морфологических элементов менее 100 нм. По геометрическим признакам эти элементы можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двухмерные мультислои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы.

Общепринято, что под УД или наноматериалами подразумеваются или намеренно сконструированные, или природные материалы, в которых один или более размеров лежат в диапазоне нанометров. К данной категории относятся также так называемые «нано-нано» композиты, которые содержат более чем одну фазу, но все фазы менее 100 нм. Большое разнообразие типов УДМ при общности их размерного признака позволяет объединить их одним термином — наноматериалы. В настоящее время уже широко используются ультрадисперсные порошки (УДП), занимающие в США более 90 % рынка УДМ, нановолокна и нанопроволоки, нанопленки и нанопокрытия, и начинают получать все большее применение объемные наноматериалы — нанокристаллические и нанозернистые (с размером зерен менее 100 нм).

Представление о нанокристаллах было введено в научную литературу в 80-х годах XX века Х. Гляйтером (Германия) и независимо от него активно развивалось в России И. Д. Мороховым с сотрудниками.

В бывшем СССР, а ныне в России большую роль в исследовании свойств наноматериалов, в разработке новых видов, технологий получения и использования (нанотехнологий) сыграла высшая школа. Начиная с 1985 г. в этих работах принимало участие более 30 вузов, в том числе такие московские вузы как МИСиС, МИФИ, МГУ, МХТИ, МАМИ, МГИ, МИХМ, МОПИ, УДН, МАТИ, МФТИ, МИТХТ и др. Эти работы продолжаются.

Актуальность проблемы производства нано- или ультрадисперсных (УД) материалов определяется особенностью их физико-химических свойств, позволяющих создавать материалы с качественно и количественно новыми свойствами для использования на практике [1—5]. Это связано с тем, что для материала таких малых размеров приобретает большее значение квантовая механика, а это существенным образом изменяет механические, оптические и электрические свойства вещества.

Первые исследования наноматериалов [1—5] показали, что в них изменяются, по сравнению с обычными материалами, такие фундаментальные характеристики, как удельная теплоемкость, модуль упругости, коэффициент диффузии, магнитные свойства и др. [1, 6—9]. Следовательно, можно говорить о наноструктурном состоянии твердых тел, принципиально отличном от обычного кристаллического или аморфного.

Анализ теоретических и экспериментальных исследований, выполненных к концу 70-х годов, позволил сделать вывод об особом УД состоянии твердых тел, отличном от традиционных и аморфных материалов, и дать определение этого понятия на основе физической природы. В этом случае к нано- или УД материалам относят среды или материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одной или несколькими фундаментальными физическими величинами этого вещества (изменение периодов кристаллической решетки и др.).

По мере того как размер зерен или частиц становится все меньше и меньше, все большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя в один атом, почти половина атомов будет находиться на поверхности. Так как доля поверхностных атомов в УД материалах составляет десятки процентов, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний, и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» приобретает, в какой-то мере, условный характер. Развитая поверхность оказывает влияние как на решеточную, так и на электронную подсистемы.

Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств УД систем, по сравнению с массивными материалами.

Поведение УД материалов часто определяется процессами на границе частиц или зерен. Например, нанокерамика может деформироваться пластически достаточно заметно за счет скольжения по границам. Эта

«сверхпластичная» деформация находится в сильном противоречии с хрупким поведением, ассоциирующимся с обычной керамикой. Из-за большого количества границ и, как следствие, этого большого количества коротких диффузионных расстояний, нанометаллы и керамики используют как твердофазный связуюший агент для соединения вместе других (иногда разнородных) крупнозернистых материалов. Есть сведения, что некоторые керамики обладают исключительно низкой теплопроводностью. Это позволяет использовать их в качестве теплозащитных покрытий.

Уменьшение размера зерна металла с 10 микрон до 10 нанометров дает повышение прочности примерно в 30 раз. Добавление нанопорошков к обычным порошкам при прессовании последних приводит к уменьшению температуры прессования, повышению прочности изделий. При диффузионной сварке использование между свариваемыми деталями тонкой прослойки нанопорошков соответствуюшего состава позволяет сваривать разнородные материалы, в том числе некоторые трудносвариваемые сплавы металла с керамикой, а также снижать температуру диффузионной сварки.

Научные исследования по данной проблеме проводились уже более 100 лет назад. В 1861 году химик Т. Грэхем использовал термин «коллоид» для описания растворов, содержаших частицы диаметром от 1 до 100 нм в суспензии.

Использование коллоидов можно считать одним из первых применений наноматериалов. Аналогичным образом достаточно давно применяются такие вещества, содержащие ультрадисперсные частицы, как аэрозоли, красящие пигменты, окрашивающие стеклоколлоидные частицы металлов.

В последние годы вошло в обиход понятие нанотехнологии. Этим понятием обозначают процессы получения нано- или ультрадисперсных материалов, а также технологические процессы получения приборов, устройств, конструкций с использованием наноматериалов.

Научно-техническое направление по получению и изучению свойств УД материалов сложилось в России (СССР) в 50-е годы XX века. На предприятиях атомной промышленности были получены УД порошки с размером частиц около 100 нм, которые были успешно применены при изготовлении высокопористых мембран для диффузионного метода разделения изотопов урана. В 60-е годы в ИХФ АН СССР был разработан левитационный метод получения УД порошков. В 70-е годы с помощью использования электрического взрыва проводников и плазмохимического

синтеза ассортимент УД порошков был существенно расширен. В Московском институте стали и сплавов в 1970-е годы были разработаны химические методы синтеза нанопорошков железа и других металлов и композиций на их основе [7].

В 1980-е годы в Германии были получены консолидированные нанокристаллические материалы.

В последнее десятилетие в промышленно развитых странах сформировалось научно-техническое направление «Наночастицы, материалы, технологии и устройства», которое становится самым быстрорастущим по объему финансирования в мире.

В 1980 г. были проведены исследования кластеров, содержащих менее 100 атомов. В 1985 г. Смайли и Крото с группой сотрудников нашли спектрографическое подтверждение, что кластеры углерода C_{60} (фуллерены) проявляют необычайную стабильность. В 1991 г. С. Ииджима [5] сообщил об исследовании углеродно-графитовых трубчатых нитей — нанотрубок.

1.1. НАНОПОРОШКИ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур — это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта — гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности — могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах.

Так, в зависимости от условий получения, нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру. Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические.

Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазных химических реакций, восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста заро-

дышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы — многостадийные и включают некий набор из вышепоименованных процессов и реакций.

Способ осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и другие.

Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получаются высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм.

Нанопорошки сложного состава получают методом соосаждения [8]. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава.

Способ гетерофазного взаимодействия осуществляют путем ступенчатого нагрева смесей твердых солей металлов с раствором щелочи с образованием оксидной суспензии и последующим восстановлением металла. Таким способом получают металлические порошки с размером частиц в пределах 10...100 нм.

Гель-метод заключается в осаждении из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде гелей. Следующая стадия — восстановление металла. Этот способ применяется для получения порошков железа и других металлов.

Способ восстановления и термического разложения — обычно это следующая операция после получения в растворе ультрадисперсных оксидов или гидроксидов с последующим осаждением и сушкой. В качестве восстановителей, в зависимости от вида требуемого продукта, используют газообразные восстановители — как правило, водород, оксид углерода или твердые восстановители.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов.

Таким способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц находится в пределах 10...30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов — обычно гидрид кальция. Так получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb.

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов, карбонатов, карбонилов, оксалатов, ацетатов металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбонилов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбонилов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки. УДП металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиатов металлов. Таким способом получают порошки металлов, в том числе Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

Физические методы. Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы пар — жидкость — твердое тело или пар — твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.

Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа–носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. Возможно также бестигельное испарение. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. В атмосфере гелия частицы будут иметь меньший размер, чем в атмосфере аргона — более плотного газа. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом — десятки нанометров.

В свое время появился, а в дальнейшем утвердился способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проволок (проводников). В этом случае в реакторе между электродами помещают проволоки металла, из которого намечается получение нанопорошка, диаметром 0,1...1,0 мм. На электроды подают импульс тока большой силы (104...106 А/мм^2). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. Процесс идет в атмосфере гелия или аргона. Наночастицы оседают в реакторе. Таким способом получают металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2) нанопорошки с крупностью частиц до 100 нм.

Механические методы. Способы измельчения материалов механическим путем в мельницах различного типа — шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, аттриторах и симолойерах. Аттриторы и симолойеры — это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом—барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане. Аттриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры — горизонтальное. Измельчение размалываемого материала размалывающими шарами в отличие от других типов измельчающих устройств происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400...600 л.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа — порядка 10...20 нм.

Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5...15 нм.

Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии здесь возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологии, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

При получении наночастиц любым методом проявляется еще одна их особенность — склонность к образованию объединений частиц. Такие объединения называют агрегатами и агломератами. В результате, при определении размеров наночастиц, необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры объединений частиц. Различие между агрегатами и агломератами не является четко определенным.

Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

Проблема, связанная с агрегированием наночастиц, возникает при их компактировании. Например, при компактировании агрегированного порошка путем спекания, для достижения определенной плотности материала требуются температуры тем выше, чем более крупные объединения наночастиц имеются в порошке.

В этой связи при разработке методов получения нанопорошков продолжаются поиски мер для исключения или уменьшения степени образования объединений наночастиц. Так, в методах получения нанопорошков путем конденсации из паровой фазы оказалось целесообразным точное регулирование температуры образования наночастиц. В химических методах оказывается эффективным исключение воды из некоторых стадий синтеза для уменьшения степени агломерирования. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования) [9], которое затем, перед компактированием, удаляется.

Тем не менее агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение компактных материалов. Требуются большие механические усилия или повышение температуры (при спекании), чтобы преодолеть силы агломерирования.

1.2. ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время существуют три направления получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование ультрадисперсных порошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным размером зерна.

В первом варианте переход материала из аморфного в микро- и нанокристаллическое состояние происходит в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем или теплом прессовании или экструзии. Размер кристаллов, возникающих внутри аморфного материала, регулируется температурой процесса. Метод перспективен для материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких, коррозионностойких и т. д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток метода состоит в том, что

получение нанокристаллического состояния здесь менее вероятно, чем микрокристаллического. Второе направление, связанное с компактированием УДП, развивается по нескольким вариантам. В первом случае используется метод испарения и конденсации атомов для образования нанокластеров – частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия (рис. 1.1). При испарении и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют обычно частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанопорошка. В результате получают образцы диаметром 5...15 мм и толщиной 0,2...0,3 мм с плотностью 70...95 % от теоретической плотности соответствующего материала (до 95 % для нанометаллов и до 85 % для нанокерамики [9]). Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из кристаллов (зерен) со средним размером от единиц до десятков нанометров. Следует подчеркнуть, что создание из порошков плотных, близких к 100 % теоретической плотности наноматериалов – проблема весьма сложная и до сих пор не решенная, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают результатов.

Другой способ связан с компактированием порошков, полученных способами механического измельчения и механического легирования. Однако здесь также имеются проблемы компактирования получаемых нанопорошков и изготовления объемных наноструктурных образцов и заготовок с высокой плотностью.

Рис. 1.1. Схема получения объемных наноматериалов методом испарения, конденсации и компактирования [2]:
1 – вращающийся цилиндр, охлаждаемый жидким азотом; *2* – скребок; *3* – инертный газ (обычно He); *4* – испаритель; *5* – клапан; *6* – фиксирующая пресс-форма; *7* – салазки; *8* – поршень; *9* – гильза; *10* – узел окончательного компактирования при высоком давлении; *11* – узел предварительного компактирования

Для получения компактных материалов с малой пористостью применяют метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием. В данном случае давление прессования снижается в десятки раз по сравнению с холодным прессованием. Температура горячего прессования в зависимости от природы спекаемого материала находится в пределах 50...90 % от температуры плавления основного компонента. Однако повышение температуры компактирования приводит к быстрому росту зерен и выходу из наноструктурного состояния, а консолидация нанопорошков при низких температурах, даже в условиях высоких приложенных давлений, ведет к остаточной пористости. Более того, проблемами остаются загрязнения образцов при подготовке порошков и особенно увеличение их геометрических размеров.

В этой связи большой интерес вызывает получение наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [4], т. е. большими деформациями в условиях высоких приложенных давлений. В основе методов ИПД лежит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций. При разработке этих методов существует несколько требований для получения объемных наноматериалов [4]. Во-первых, важность формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, имеющих большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае качественно изменяются свойства материалов. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование.

Первые работы, демонстрирующие возможность получения объемных наноструктурных металлов и сплавов, были выполнены в конце 80-х – начале 90-х годов Р. З. Валиевым с сотрудниками, использовавшими два метода ИПД – кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (РКУП) (рис. 1.2).

Конструкция установки деформации кручением (рис. 1.2, *а*) под высоким давлением основана на принципе наковален Бриджмена, где образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением (P) в несколько гигапаскалей, затем прилагается деформация с очень большими степенями (10 и более). Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдви-

2 – 6928

гом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях гидростатического сжатия, в результате чего образцы не разрушаются. Полученные таким образом образцы имеют форму дисков диаметром 10...20 мм и толщиной 0,2...0,5 мм. Хотя их структура измельчается уже после деформации на пол-оборота, но для формирования однородной ультрамелкозернистой структуры необходима деформация в несколько оборотов. При этом средний размер зерен в полученных образцах, как правило, составляет 100...200 мкм (рис. 1.3, *а*). Однако конечный размер зерен в структуре зависит от условий интенсивной деформации — величины приложенного давления, температуры, скорости деформации, а также вида исследуемого материала.

Для получения массивных наноструктурных материалов используется другой метод, основанный также на деформации сдвигом, — равноканальное угловое прессование. При реализации РКУП заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями при комнатной или повышенной температурах, в зависимости от деформируемости материала. При наиболее часто используемых углах Ф = 90°, каждый проход соответствует истинной степени деформации, примерно равной 1. Для

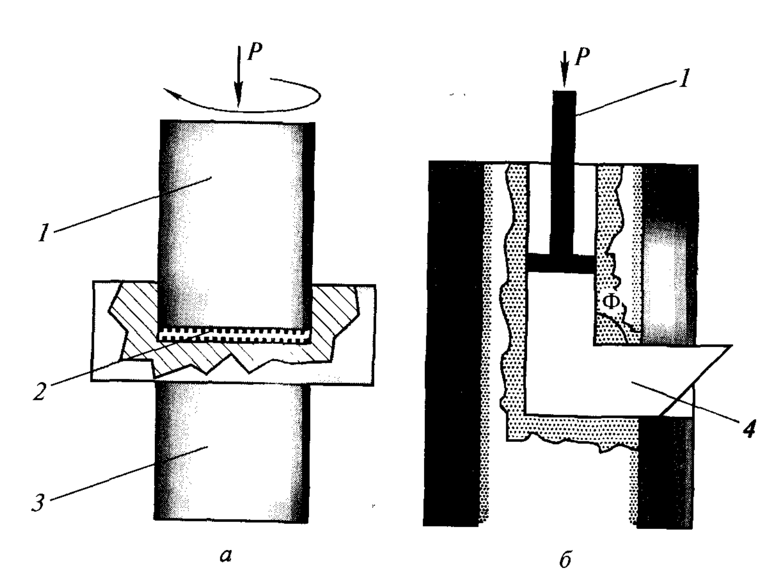


Рис. 1.2. Схема методов интенсивной пластической деформации:
а — метод кручения под высоким давлением; *б* — метод равноканального углового прессования; *1* — пуансон; *2* — образец; *3* — суппорт; *4* — заготовка

формирования наноструктур весьма важными являются не только число проходов, но и направления прохода через каналы, в зависимости от которых различают несколько маршрутов РКУП [4]. Важным фактором для данного метода является также сохранение целостности получаемых образцов даже для малопластичных материалов. Реализация данного метода может обеспечить формирование УМЗ структуры средним размером зерен от 200 нм до 500 нм (рис. 1.3, *б*).

В последние годы равноканальное угловое прессование явилось объектом многочисленных исследований в связи с возможностями практического использования объемных наноструктурных металлов и сплавов. Последние разработки направлены на увеличение геометрических размеров образцов и заготовок диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рис. 1.4), получение длинномерных заготовок, формирование наноструктур в труднодеформируемых и малопластичных металлах и сплавах [4]. Большое внимание уделяется также развитию других методов интенсивной пластической деформации — всесторонней ковке, специальной прокатке и др., с целью повышения эффективности процесса.

Особенности модели наноструктур. Наноструктурные материалы, вследствие очень малого размера зерен, содержат в структуре большое количество границ зерен, которые играют определяющую роль в формировании их необычных физических и механических свойств. Вследствие этого в проводимых экспериментальных исследованиях и разрабатываемых структурных моделях наноматериалов границы зерен занимают центральное место [10].





Рис. 1.3. Электронно-микроскопические изображения наноструктур меди:
а — метод кручения под высоким давлением;
б — метод равноканального углового прессования

Уже в первых работах, выполненных Х. Гляйтером с сотрудниками [2], был установлен ряд особенностей структуры нанокристаллических материалов, полученных газовой конденсацией атомных кластеров с последующим их компактированием. Это, прежде всего, пониженная плотность полученных нанокристаллов и присутствие специфической «зернограничной фазы», обнаруженное с появлением дополнительных пиков при мессбауэровских исследованиях. На основании проведенных экспериментов, включая компьютерное моделирование, была предложена структурная модель нанокристаллического материала, состоящего из атомов одного сорта (рис. 1.5) [2]. В соответствии с этой моделью такой нанокристалл состоит из двух структурных компонент: кристаллитов-зерен (атомы представлены светлыми кружками) и зернограничных областей (черные кружки). Атомная структура всех кристаллитов совершенна и определяется только их кристаллографической ориентацией. В то же время зернограничные области, где соединяются соседние кристаллиты, характеризуются пониженной атомной плотностью и измененными межатомными расстояниями.

Модель Гляйтера дала мощный толчок исследованиям структуры нанокристаллов и поиску их необычных свойств. Вместе с тем, в последующих исследованиях были выявлены и ее важные недостатки. Во-первых, в согласии с высокоразрешающей электронной микроскопией границы зерен являются значительно более узкими, чем это предсказывается моделью (см. рис. 1.5) и их ширина обычно не превышает 1–2 межатомных расстояния. Во-вторых, атомно-кристаллическая решетка в нанокристаллах не является совершенной и обычно, как в случае ИПД наноматериалов, упруго искажена [4]. Более того, в настоящее время становится очевидным, что метод получения наноструктурных материалов играет весьма важную роль в формировании их структуры и свойств.

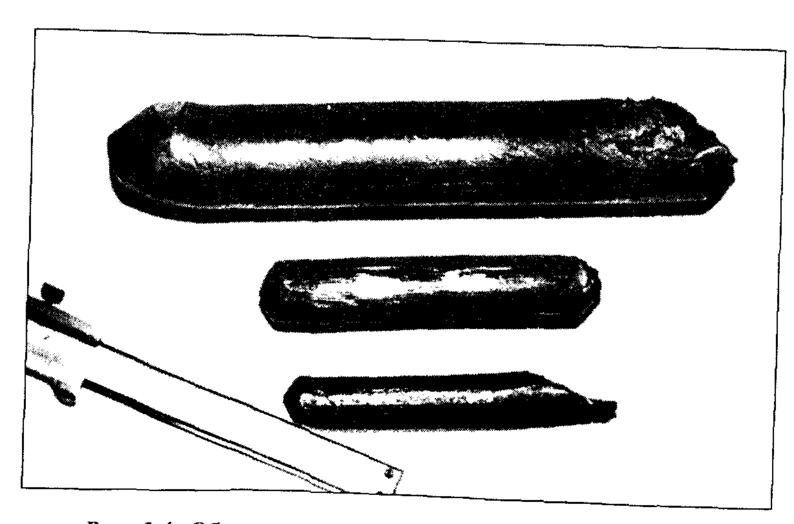
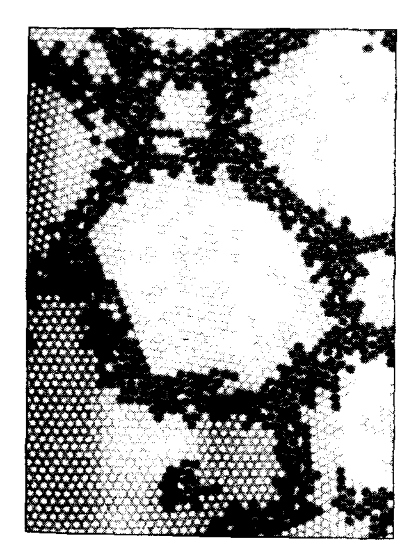


Рис. 1.4. Объемные заготовки наноструктурного титана

Экспериментальные исследования, проведенные с использованием различных, часто взаимно дополняющих методов, каковыми являются просвечивающая, включая высокоразрешающую, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, мессбауэровская спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, свидетельствуют, что в наноструктурных ИПД металлах и сплавах границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограничных дефектов с высокой плотностью (рис. 1.6).

Представления о неравновесных границах были введены в научную литературу в 1980-х годах [4], базируясь на исследованиях взаимодействия решеточных дислокации и границ зерен. Образование неравновесного состояния границ зерен характеризуется двумя основными особенностями – избыточной энергией границ зерен (при



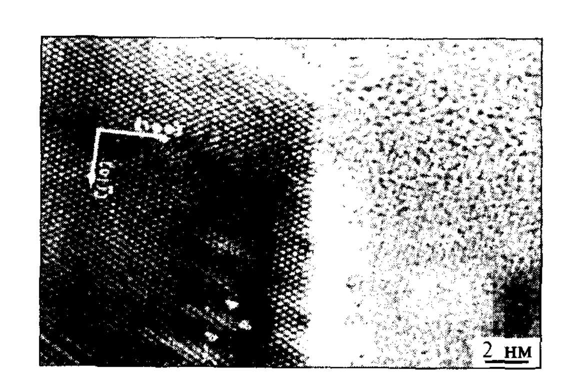


Рис. 1.5. Атомная модель наноструктурного материала. Черным обозначены атомы в зернограничных областях, смещение которых превышает 10% от межатомных расстояний [2]

Рис. 1.6. Границы зерна в наноструктурной меди, полученной кручением под высоким давлением. Использован метод высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Значками помечены места, соответствующие внесенным зернограничным дислокациям [4]

заданных кристаллографических параметрах границ) и наличием дальнодействующих упругих напряжений. Полагая, что границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, в качестве источников упругих полей рассматривают дискретные нарушения этого строения – зернограничные дислокации и их комплексы.

Недавние прямые наблюдения границ зерен, выполненные методом просвечивающей электронной микроскопии, дали прямые доказательства их специфичной неравновесной структуры в НСМ, вследствие присутствия атомных ступенек и фасеток, а также зернограничных дислокаций [4]. В свою очередь, вследствие неравновесных границ зерен, возникают высокие напряжения и искажения кристаллической решетки, которые ведут к дилатациям решетки, проявляющимся в изменении межатомных расстояний, появлении значительных статических и динамических атомных смещений, экспериментально обнаруженным при рентгеновских и мессбауэровских исследованиях. Далее приведены параметры наноструктурной меди, измеренные методами РСА [4]:

	Исходное состояние	После кручения под высоким давлением	После РКУП
Параметр Дебая–Уоллера B, $Å^2$	0,59 ± 0,06	1,06 ± 0,05	1,28 ± 0,05
Атомные смещения $<\mu^2>^{1/2}$, Å	0,086 ± 0,004	0,116 ± 0,003	0,127 ± 0,003
Температура Дебая Θ, K	304 ± 2	247 ± 6	234 ± 6

Разработанные на основе концепции неравновесных границ зерен модельные представления позволили не только качественно, но и количественно оценить изменения фундаментальных, обычно структурно-нечувствительных параметров, которые наблюдали во многих наноструктурных материалах (табл. 1.1).

В случае многофазных сплавов и интерметаллидов получаемые в результате ИПД наноструктуры весьма специфичны и характеризуются не только очень малым размером зерен в несколько десятков нанометров, но и сильно метастабильным фазовым составом, связанным с формированием пересыщенных твердых растворов разупорядочением и в отдельных случаях даже с аморфизацией [4].

Например, структура интерметаллида бинарного стехиометрического состава Ni_3Al, подвергнутого ИПД кручением, состояла из очень мелких равноосных зерен с признаками высокого уровня внутренних напряжений, о чем свидетельствовал сложный дифракционный контраст на электронно-микроскопических фотографиях и трудно различимые

Таблица 1.1. **Некоторые фундаментальные свойства металлов в наноструктурном (НС) и крупнокристаллическом (КК) состояниях [4]**

Свойства	Материал	Значение	
		НС	КК
Температура Кюри, К	Никель	595	631
Намагниченность насыщения, $А \cdot м^2/кг$	Никель	38,1	56,2
Температура Дебая, К	Железо	240*	467
Коэффициент диффузии, $м^2/с$	Медь в никеле	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-20}$
Предел растворимости при 293 К, %	Углерод в α-железе	1,2	0,06
Модуль Юнга, ГПа	Медь	115	128

*Для приграничной области.

границы зерен, выглядящие диффузными и искривленными. Средний размер зерен, определенный по темнопольным изображениям, оказался равным примерно 20...30 нм.

Состояние после ИПД в Ni_3Al также характеризуется повышенным уровнем остаточного электросопротивления, значительными внутренними напряжениями и высокой микротвердостью. Кроме того, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о полном отсутствии дальнего порядка в данном состоянии.

Микроструктура при отжиге сплава претерпевает последовательность структурных превращений, подобную для чистых ИПД металлов [4]. Однако характерным для наноструктурного Ni_3Al явилось то, что дальний порядок начинает восстанавливаться в узком температурном интервале вблизи 530 K, т. е. на стадии возврата. Это упорядочение не является полным, но дальнейшее увеличение параметра дальнего порядка происходит только при более высоких температурах, близких к 1300 K, когда зерна вырастают до относительно больших размеров. Хотя физическая природа разупорядочения интерметаллидов при ИПД и последующее их переупорядочение при нагреве требуют дальнейших исследований, важно отметить, что, следуя полученным результатам, становится ясным, что переупорядочение в Ni_3Al обусловлено, в первую очередь, не рекристаллизационными процессами, а процессами возврата, связанными с перестройками дислокационной структуры на границах и в теле зерен.

Используя дифференциальную сканирующую калориметрию, было исследовано тепловыделение в процессе нагрева этого материала. Пик

тепловыделения наблюдается при температуре значительно ниже начала интенсивного роста зерен. Природа этого тепловыделения связана с процессами возврата, а также началом переупорядочения. Следует отметить высокую термостабильность наноструктурного состояния этого интерметаллида, позволившую реализовать его уникальное сверхпластическое течение [4].

Необычные свойства НСМ и области применений. Специфические микроструктуры в объемных наноматериалах определяют их необычные свойства, многие из которых уникальны и весьма привлекательны для практического использования. Эти специфические качества связаны с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера частиц или зерна, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств.

К уникальным особенностям наноматериалов относятся отличия их температур плавления и размеров кристаллических решеток от соответствующих величин в материалах с обычной структурой. В связи с этим возникает вопрос о справедливости использования термина «постоянные решетки», применительно к размерам решетки.

С уменьшением размера частиц растет их поверхностная энергия. В результате изменяется (снижается) температура плавления частицы. Выражение для температуры плавления ($T_{пл}$) твердой наночастицы радиусом r имеет вид:

$$T_{пл}(r) = T_{пл}\left\{1 - \frac{2}{L\rho r}\left[\sigma - \sigma_ж\left(\frac{\rho_т}{\rho_ж}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\},$$

где $T_{пл}$ и $T_{пл}(r)$ – температуры плавления массивного материала и наночастицы этого материала радиусом r; $\rho_ж$, $\rho_т$ – плотности жидкой и твердой частиц; σ, $\sigma_ж$ – поверхностное натяжение твердой и жидкой частиц.

Установлено также уменьшение параметра решетки для металлов и некоторых соединений при уменьшении размера частиц. Так, при уменьшении диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм период решетки уменьшается примерно на 1,5 %. Размер, ниже которого наблюдается уменьшение параметра решетки, различен для разных металлов и соединений.

Наноструктурные металлы и сплавы могут обладать высокой коррозионной стойкостью. В частности, эксперименты демонстрируют возможность получения обычных углеродистых сталей в наноструктурном состоянии с более высокими коррозионными свойствами, чем у специальных нержавеющих сталей. Результаты недавних исследований показывают возможность значительного повышения физических свойств исследуемых материалов [4]; наноструктурный нитинол демонстрирует исключительную сверхупругость и эффект памяти формы; в нанокомпозите $Cu-Al_2O_3$ наблюдается сочетание высокой термостабильности и электропроводимости; наноструктурные магнитотвердые сплавы (систем Fe–Nb–B, Co–Pt и др.) демонстрируют рекордные магнитные гистерезисные свойства, а магнитомягкие наноматериалы проявляют очень низкую магнитную проницаемость. Обнаружены и изучаются также аномальные оптические свойства наноструктурных металлов и полупроводников.

Однако особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов. Как свидетельствуют теоретические оценки, с точки зрения механического поведения формирование наноструктур в различных металлах и сплавах может привести к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла–Петча, а также к появлению низкотемпературной и/или высокоскоростной сверхпластичности [4]. Реализация этих возможностей имеет непосредственное значение для разработки новых высокопрочных и износостойких материалов, перспективных сверхпластичных сплавов, металлов с высокой усталостной прочностью. Все это вызвало большой интерес среди исследователей прочности и пластичности материалов к получению больших объемных образцов с наноструктурой, для последующих механических испытаний.

Вместе с тем, как отмечалось выше, существуют нерешенные проблемы в получении таких наноматериалов специальными методами порошковой металлургии – газовой конденсацией или шаровым размолом, в связи с сохранением в них при компактировании некоторой остаточной пористости и наличием дополнительных трудностей при приготовлении массивных образцов. Как результат, до недавнего времени были выполнены лишь единичные работы по исследованию механических свойств наноструктурных металлов и сплавов, имеющих размер зерен около 100 нм и менее. Большинство проведенных исследований связано с измерениями микротвердости, и полученные данные весьма противоречивы. Например, в некоторых исследованиях обнаружено разупрочнение при уменьшении зерен до нанометрических размеров, в то же время в ряде других работ наблюдали в этом случае упрочнение, хотя наклон кривых был меньше, по сравнению с соотношением Холла–Петча. При растяжении эти НСМ оказались очень хрупкими, несмотря на высокую твердость.

Многие из этих проблем удалось преодолеть при создании наноструктур в крупнокристаллических материалах, за счет использования методов ИПД. Полученные образцы позволили начать систематические исследования механических свойств на растяжение и сжатие во многих металлических материалах, включая промышленные сплавы. Было продемонстрировано, что в полученных наноструктурных образцах могут наблюдаться очень высокие прочностные свойства. Более того, полученные материалы часто проявляют сверхпластичность при относительно низких температурах и могут демонстрировать высокоскоростную сверхпластичность. Недавние исследования [4] показали также новые возможности повышения механических свойств в наноструктурных сплавах с метастабильной структурой и фазовым составом. Формирование метастабильных состояний позволяет получить особо прочные материалы после последующих отжигов, что связано не только с наличием очень мелкого зерна, но и со специфической дефектной структурой границ зерен, морфологией вторых фаз, повышенным уровнем внутренних напряжений, кристаллографической текстурой и т. д. В связи с этим становится актуальной задача комплексного исследования влияния структурных особенностей наноматериалов на их механическое поведение.

Например, наноструктурная Cu, полученная РКУ прессованием, в сравнении с хорошо отожженным крупнозернистым состоянием, проявляет два наиболее существенных различия: во-первых, в несколько раз более высокое значение предела текучести, превышающее 400 МПа, и, во-вторых, значительно менее выраженное деформационное упрочнение на стадии пластического течения. Короткий отжиг не приводит к заметному росту зерен, однако ведет к возврату дефектной структуры их границ, выраженному в резком уменьшении внутренних напряжений. Несмотря на аналогичный размер зерен, имеется весьма существенная разница деформационного поведения в этих двух состояниях. После кратковременного отжига вид кривой «истинное напряжение – деформация» становится похожим на вид кривой, соответствующей крупнокристаллической Cu. Этот результат очень важен и показывает, что на прочностные свойства наноструктурных материалов может влиять не только средний размер зерна, но и дефектная структура границ зерен.

Развитием этих работ [4] явилось обнаружение нового эффекта, заключающегося в одновременном увеличении прочности и росте пластичности в металлах после интенсивных пластических деформаций. Известно, что при обычных обработках чем больше величина деформации, тем прочнее металл, но тем меньше ресурс его пластичности. Физическая

природа нового явления, названного «парадоксом прочности и пластичности в ИПД материалах», связана с формированием наноструктур и изменением микромеханизмов деформации.

В проведенных исследованиях [9] чистую Cu (99,996 %) подвергали РКУ прессованию, а чистый Ti (99,98 %) и интерметаллид Ni_3Al – кручению под высоким давлением. Интенсивная пластическая деформация осуществлялась при комнатной температуре. Результаты механических испытаний на растяжение для каждого из этих материалов показаны на рис. 1.7, где приведены кривые «напряжение–деформация» для состояния, полученного интенсивной пластической деформацией, крупнозернистого, отожженного состояния, а также состояния, подвергнутого обычной деформации прокаткой или экструзией.

Исходная крупнозернистая Cu с размером зерен около 30 мкм проявляет типичное поведение (рис. 1.7, кривая *1*), связанное с низким пределом упругости, незначительным деформационным упрочнением и высокой пластичностью. После холодной прокатки наблюдается существенное повышение прочности Cu, но значительно снижается пластичность (рис. 1.7, кривая *2*). При этом, чем больше величина деформации при прокатке, тем выше прочность, но ниже пластичность. Эта тенденция сохраняется для Cu, подвергнутой двум проходам РКУ прессования, где величина деформации близка к 2 (рис. 1.7, кривая *3*). Однако ситуация принципиально меняется для Cu, подвергнутой интенсивной деформации с числом проходов РКУ прессова-

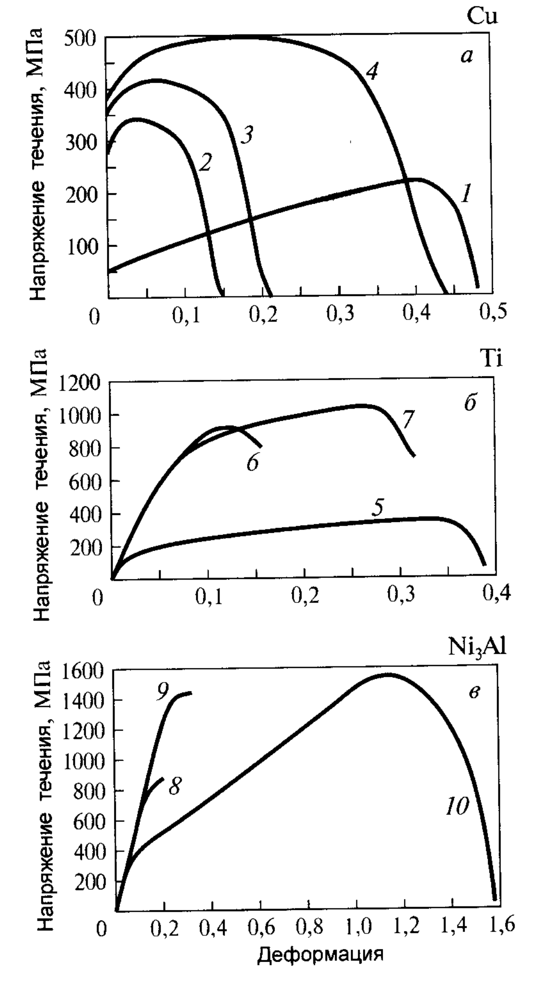


Рис. 1.7. Истинные кривые деформации для наноструктурных материалов

ния, равным 16 (рис. 1.7, кривая *4*). Здесь заметен не только дальнейший рост прочности, достигающей рекордных значений для Cu, но и значительное увеличение пластичности.

Аналогичная закономерность была обнаружена в Ti, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением (рис. 1.7, *б*). После деформации кручением в один оборот, когда истинная логарифмическая деформация близка к единице, и затем деформирования растяжением при 250 °С, наблюдается упрочнение.

Однако при этом пластичность падает (рис. 1.7, *б*, кривая *6*) по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием со средним размером зерен 20 мкм (рис. 1.7, *б*, кривая *5*). Дальнейшее увеличение степени интенсивной деформации (до 5 поворотов) обеспечивает достижение рекордной прочности для Ti (рис. 1.7, *б*, кривая *7*) с пределом прочности около 1000 ГПа, сравнимым со значением, характерным для наиболее прочных Ti сплавов. При этом происходит и рост пластичности, когда удлинение до разрыва превышает даже максимальное удлинение для исходного отожженного образца.

Интерметаллид Ni_3Al в рекристаллизованном состоянии, полученном горячей экструзией (размер зерна 6 мкм), проявляет ограниченную пластичность, в том числе при растяжении при 650 °С (рис. 1.7, *в*, кривая *8*), что типично для данного материала.

Интенсивная деформация кручением в один оборот увеличивает прочность, но пластичность остается незначительной (рис. 1.7, *в*, кривая *9*). Однако дальнейшая интенсивная деформация (до 5 поворотов) качественно изменяет ситуацию, когда данный материал демонстрирует очень высокую прочность, одновременно с рекордной пластичностью с удлинением до разрушения более 300 % (рис. 1.7, *в*, кривая *10*).

Таким образом, испытания всех 3-х материалов показали, что под воздействием интенсивной пластической деформации, как кручением под высоким давлением, так и РКУ прессованием, их поведение качественно меняется, и они демонстрируют не только очень высокую прочность, но и пластичность. Такое поведение материалов принципиально отличается от поведения металлов и сплавов после большой пластической деформации, например, прокаткой или вытяжкой, где увеличение прочности обычно коррелирует с уменьшением пластичности.

Для понимания природы данного эффекта важно, что в условиях ИПД происходит формирование наноструктур, имеющих очень малый размер зерен (около 100 нм). Наноструктуры, формирующиеся в результате интенсивной пластической деформации, качественно отличаются от

ячеистых или фрагментированных микроструктур, образующихся после обычных больших деформаций. Очевидно, вследствие формирования наноструктур может происходить изменение механизмов деформации в условиях растяжения образцов, когда наряду с движением решеточных дислокаций активное участие начинают принимать процессы на границах сформировавшихся при интенсивной пластической деформации нанозерен, в частности, зернограничное проскальзывание [4, 10].

Как известно, сочетание прочности и пластичности является необходимым условием для разработки перспективных материалов. В этой связи достижение очень высокой прочности и пластичности в металлах и сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, открывает пути создания принципиально новых конструкционных материалов, микроструктуры которых являются наноразмерными.

Такие наноструктурные материалы могут обладать более высокими значениями прочности, ударной вязкости, усталости, в сравнении с используемыми в настоящее время промышленными материалами. Например, наноструктурный титан ВТ1-0 после ИПД проявляет очень высокие значения предела прочности $\sigma_в$ = 1010...1040 МПа и выносливости σ_{-1} = 591 МПа, что превышает аналогичные параметры высоколегированного Ti сплава ВТ-6 ($\sigma_в$ = 990...1000 МПа и σ_{-1} = 567 МПа). Это открыло путь для создания нового класса конструкционных материалов медицинского назначения с высокими усталостными характеристиками и ударной вязкостью – имплантантов, используемых в травматологии и ортопедии для несущих конструкций и устройствах травматологических аппаратов (рис. 1.8)

При этом в отличие от титановых сплавов, широко используемых в медицине, чистый титан обладает полной биологической совместимостью с живой тканью человека.

Высокопрочное состояние с пределом прочности более 800 МПа было реализовано в наноструктурных алюминиевых

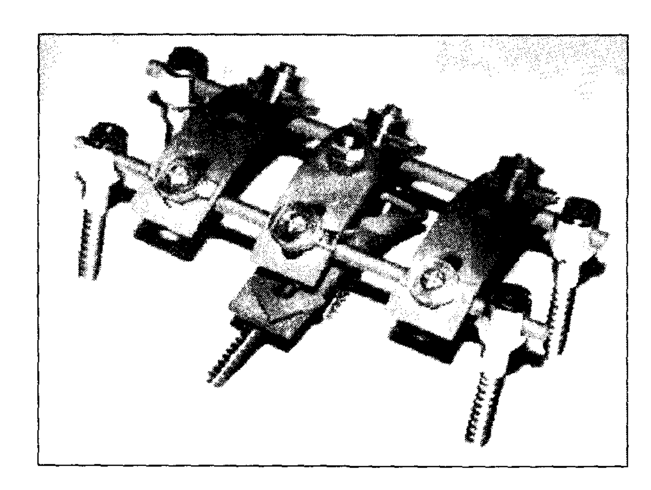


Рис. 1.8. Устройство для коррекции и фиксации позвоночника, изготовленное из нанозернистого титана

сплавах, демонстрируя возможность достижения в них прочности выше, чем у сталей [4].

Еще один пример – рекордные значения сверхпластичности, значительно превышающие аналогичные, характерные для микрозернистого состояния. Измельчение структуры в Al- и Ti-сплавах, используя ИПД, позволило существенно сместить скоростной интервал проявления сверхпластической деформации в область более высоких скоростей (рис. 1.9), при этом одновременно снизить температуру деформации. Такие уникальные свойства наноструктурных сплавов позволяют значительно расширить возможности практического применения высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности для эффективной формовки различных деталей и изделий сложной формы. Более того, сверхпластичные наноструктурные материалы могут использоваться в качестве соединительных слоев для сварки различных материалов в твердом состоянии и разного химического состава.

В объемных наноматериалах изменяются не только механические свойства. В ферромагнитных материалах, в которых размеры зерен становятся соизмеримыми с размерами доменов, существенно (в 10 раз) возрастает коэрцитивная сила, а доменная структура по своему характеру отличается от структуры в обычных материалах. В объемных наноструктурных кремнии и германии изменяются оптические свойства.

Весьма существенно могут изменяться магнитные свойства наночастиц по сравнению с массивным материалом. Это видно из сопоставления свойств массивного материала и наночастиц из этого материала на примере ряда металлов:

	Массив	Наночастицы
Na, K, Rh, Pd	парамагнетик	ферромагнетик
Fe, Co, Ni, Gd, Tb	ферромагнетик	суперпарамагнетик
Cr	антиферромагнетик	нарушенный парамагнетик

Для типичных ферромагнетиков переход в суперпарамагнитное состояние возможен, когда размер частиц становится менее 1...10 нм.

Величина коэрцитивной силы H_c растет при уменьшении среднего размера частиц до некоторого критического размера. Для таких металлов как Fe, Ni, Co максимальное значение H_c достигается для частиц со средним диаметром 20...25, 50...70 и 20 нм, соответственно [6]. В то же время еще нет однозначно сформулированного мнения о причинах изменения намагниченности насыщения ферромагнитных наночастиц.

Изменение магнитных свойств наноматериалов отражает изменения самой кристаллической структуры твердых тел. При уменьшении размера ферромагнетика замыкание магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. При достижении некоторого критического размера ($d_{кр}$), частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы H_c до максимального значения [2]. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к резкому падению коэрцитивной силы до нуля, вследствие перехода в суперпарамагнитное состояние.

В целом магнитные свойства наноматериалов представляют новые и многообещающие возможности для новых открытий и достижений. Тонкие слои магнитных материалов, таких как железо, в сочетании со слоями халькогенидов, имеют важное значение для нелетучих записывающих устройств.

Природа влияния наноразмеров зерна на физические и служебные свойства металлов неоднозначна. Вместе с тем представляет интерес сделанная в работе [4] попытка связать этот вопрос для материалов,

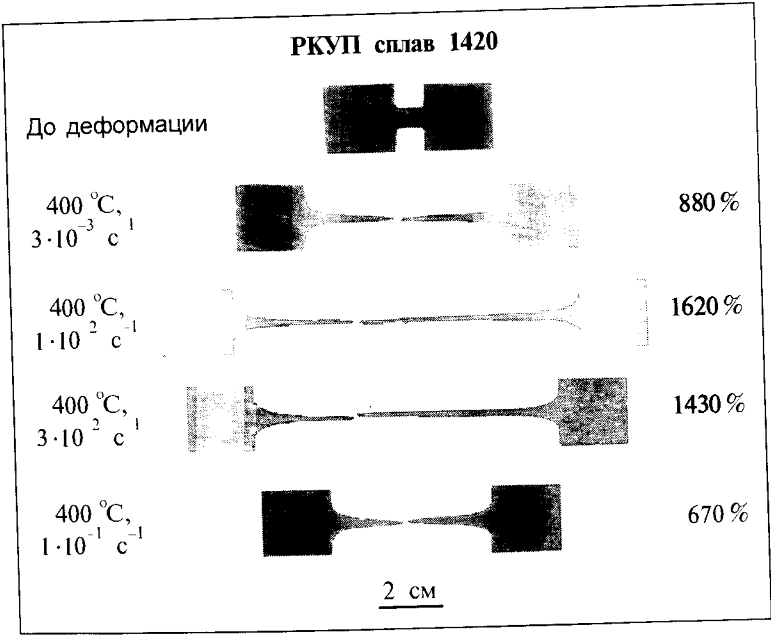


Рис. 1.9. Проявление высокоскоростной сверхпластичности в нанозернистом алюминиевом сплаве 1420 при испытании растяжением

полученных методом ИПД, с определенным состоянием границ зерен.

По этой концепции в обычных материалах имеет место равновесное состояние зернограничной структуры с минимальной свободной энергией при данных кристаллогеометрических параметрах и внешних условиях. В то же время в нанозернистых материалах границы зерен содержат избыточные по отношению к телу зерна дислокации и дисклинации, т. е. система «объем зерна – граница зерна» неравновесна.

При ИПД происходит переход (превращение) внутризеренных дислокаций в зернограничные. В измельченных при ИПД зернах резко возрастает количество дефектов структуры, т. е. их неравновесность. Атомные смещения в приграничных областях меняют динамику колебания решетки, приводя к изменению таких фундаментальных свойств, как упругие модули, температуры Кюри, Дебая и т. п.

При нагреве зернограничные дислокации и дисклинации переходят в объем зерна, и металл переходит в обычное состояние с обычным уровнем свойств.

Интересным и перспективным направлением использования наноматериалов является подшихтовка УД порошков к обычным порошкам при их прессовании и спекании. При подшихтовке 0,1...0,5 % УДП никеля к обычным порошкам железа и никеля пористость порошковых изделий снижается на 4...7 % при одновременном снижении температуры спекания на 150..200 °С. При получении порошковой никель-молибденовой стали замена карбонильного никеля на УДП оксалата никеля повысила прочность изделий в 1,5 раза, а их пластические свойства – в 4 раза. Добавка УДП состава 0,5 % Ni + 0,5...1,0 % Cu + 0,3 % C к порошку стали ПХ17Н2 позволяет получать порошковую сталь с ударной вязкостью 1,1...1,15 МДж/м^2, что приближается к уровню литой стали и в 1,5 раза превышает уровень КС для кованой стали Х17Н2. Пористость стали снижается при подаче такой добавки с 10...11 до 5...6 %, твердость растет в 1,5 раза, достигая значения 1,2...1,6 ГПа.

Из реализованных на практике объемных компактных наноматериалов, кроме приведенного выше примера порошковой стали и использования нано-структурного титана в медицине, в качестве материала для имплантантов, протезов и инструментария следует указать на постоянные магниты с повышенной коэрцитивной силой и перспективность нанозернистых изделий в авиа- и автомобилестроении, в качестве высокопрочных резьбовых соединений.

Наряду с металлическими объемными наноматериалами получены также и неметаллические. Примером могут служить полинанокристаллические алмазы, т. е. поликристаллические алмазы с нанометровым размером составляющих их кристаллов. Сверхтвердое вещество получается при обработке давлением кристаллов–фуллеритов, образованных фуллеренами – сфероподобными молекулами углерода C_{60}, в которых атомы углерода располагаются по сфере, образуя на ее поверхности пяти- и шестиугольники.

Кроме чистых фуллеренов известны также и металлофуллерены, в частности фазы типа Fe_xC_{60}, обладающие высокими механическими свойствами, которые были обнаружены при спекании смеси порошков железа и чугуна в вакууме.

Особой разновидностью компактных наноматериалов являются тонкие пленки, представляющие собой двумерные наноматериалы. Используемые главным образом в электронной технике, эти пленки получают конденсацией из паровой фазы, осуществляя, например, электронно-лучевое или магнетронное распыление.

Нанопроволоки и нановолокна. Нанопроволоки, металлические нанопроволоки для электронных микросхем, а также нанопроволоки из точечных наночастиц («мушек»), выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках (рис. 1.10). Требуется, чтобы поверхностная энергия материала подложки (субстрата) превышала поверхностную энергию абсорбата. Так, для получения медных проволок требуется подложка из молибдена. На вольфраме, имеющем более высокую поверхностную энергию, формируются цепочки нано-«мушек». Сущность процесса заключается в том, что паровая частица, осевшая на плоскости «ступеньки», под влиянием поверхностных сил диффундирует по плоскости ступеньки в ее угол, где действуют силы двух плоскостей. Процесс позволяет получать нанопроволоки как в виде «прутков» диаметром порядка 3 нм, так и в виде «полосок» такой же толщины с шириной 20...60 нм. Для получения нанопроволок из полупроводников, например из сплава InGaAs и т. п., используются методы селективной

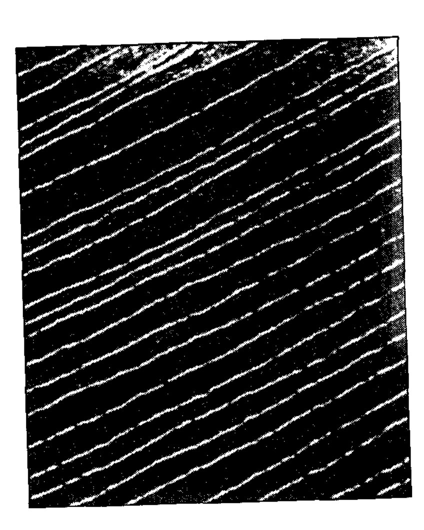
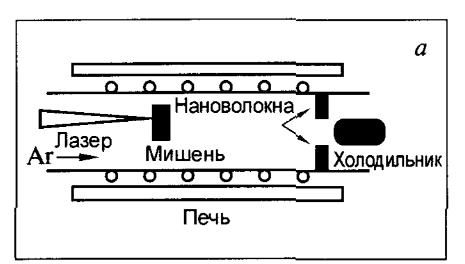


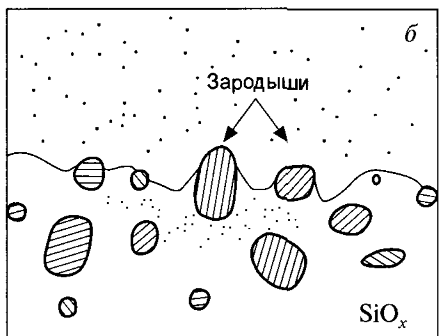
Рис. 1.10. Медные нанопроволоки (диаметр – 3 нм), полученные осаждением из паровой фазы на ступенчатую подложку из молибдена

3 – 6928

эпитаксии. Проволока формируется на «гребешке» подложки между двумя эпитаксиальными слоями.

Нанопроволока на основе кремния и германия. Нановолокна (нанопроволоки) кремния в изоляционной оболочке из SiO_2, а также нановолокна германия привлекают в последние годы внимание как материал для электронных наноприборов. Для их получения были опробованы различные способы, включая фотолитографию, технику травления и т. п. Наиболее перспективным оказался метод лазерного облучения мишеней из смесей $Si + SiO_2$, $Si + Fe_2O_3$, $Ge + SiO_2$, $Ge + GeO_2$ по известной схеме ПЖТ (пар – жидкость – твердое) (рис. 1.11).





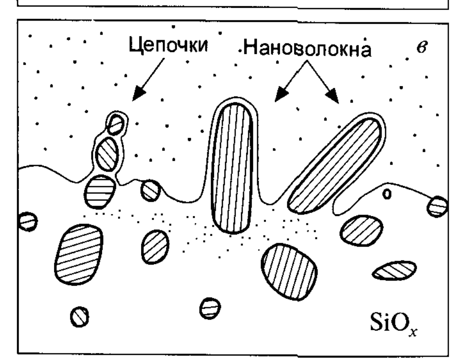


Рис. 1.11. Нановолокна кремния в оболочке из оксида кремния:
а – схема установки для получения волокон; *б* – схема зарождения волокон; *в* – схема роста волокон

Углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки как полые, так и заполненные либо металлами, либо карбидами или оксидами, получают несколькими способами: пиролизом углеводородов в присутствии металлического катализатора при 700...1000 °C; в дуговом разряде на торце графитового катода; электролизом солей галогенов между графитовыми электродами.

В последнее время все большее внимание привлекают многостенные наполненные нанотрубки с внешним диаметром 2...70 нм и длиной до 60 мкм.

Трубки, наполненные железом, никелем, кобальтом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа Sm_xCo_y используют в магнитных чернилах и тонерах при ксерографии. Трубки, наполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC, NbC, MoC), при температурах ниже 10 K могут использоваться как наносверхпроводники.

1.3. ПРОИЗВОДСТВО И КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Освоение наноматериалов в последние годы уверенно выходит на промышленный уровень. Некоторые страны и объединения (США, Япония, НАТО и др.) вкладывают сотни миллионов долларов в разработку способов синтеза, исследования свойств, производство наноматериалов, изготовление приборов и конструкций с использованием наноматериалов.

Уже в конце 80-х годов XX века США и Япония ежегодно тратили на исследования в области наноматериалов порядка 110...120 млн долларов. Только в США более трех десятков компаний ведут на различном уровне работу по их производству. Многие наноматериалы уже доступны на рынке. В настоящее время они широко используются в микроэлектронике, способствуя дальнейшей миниатюризации электронных приборов, в защитных системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений, в качестве катализаторов (чему способствует огромная, порядка $5 \cdot 10^7$ м$^{-1}$ удельная поверхность нанопорошков). В атомной энергетике таблетки ТВЭЛов изготавливаются из УДП UO_2, в термоядерной технике из УДП бериллия изготавливают мишени для лазерно-термоядерного синтеза. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей. Наноматериалы используют в качестве сверхпрочных конструкционных материалов и износостойких покрытий. Пленочные наноматериалы плоской и сложной формы из магнито-мягких сплавов используются для видеоголовок видеомагнитофонов, существенно превосходя по служебным свойствам традиционные материалы. Полученные плазмохимическим способом УДП металлов с включениями карбидов используются в качестве шлифующего и полирующего материала при «финишинге» полупроводников и диэлектриков.

В медицине УДП применяют для защиты персонала от рентгеновского излучения (перчатки, фартуки и т. п. из резины с УДП свинцовым наполнителем в четыре раза легче обычных), а также для лекарств быстрого усвоения и действия, используемых в экстремальных условиях (ранения в катастрофах, боевых действиях и т. п.).

В военном деле УДП применяются в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок «Стелс», в новых видах взрывного оружия. В «графитовой бомбе» используются углеродные нановолокна, выводящие из строя энергосистемы противника. Трубчатые углеродные

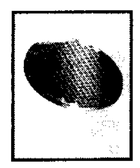
нановолокна и фуллерены перспективны для армирования композиционной «суперброни» для танков и бронежилетов.

Необычность свойств наноматериалов такова, что смело можно сказать: начиная с 90-х годов XX века научно-технический прогресс человечества стал определяться наноматериалами и нанотехнологиями.

На коммерческий рынок давно уже вышли не только металлические, но и неметаллические наноматериалы, такие, как оксиды кремния и железа, а оксиды алюминия, титана, сурьмы и др. на этот рынок выходят. Стали уже доступны некоторые карбиды с размером частиц 20...200 нм. Быстро развивается сам рынок наноматериалов. Так, только в США за пять лет с 1996 по 2000 гг. объем рынка наноматериалов вырос с 42 до 154 млн долларов в год. При этом среднегодовой рост объема рынка наноматериалов составил почти 30 %, в том числе для наночастиц 24,2 % и для нанопокрытий 43,1 %.

В крупных странах сформированы долговременные программы развития и практического использования наноматериалов. В качестве главной проблемы ставится практическое освоение технологий, обеспечивающих производство наноматериалов в достаточно больших объемах и конкурентоспособных на рынках сбыта продукции.

2 МАТЕРИАЛЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ



2.1. АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Полупроводниковые материалы по праву занимают одно из ведущих мест в ряду важнейших материалов, определяющих уровень развития мировой цивилизации. Они составляют основу элементной базы современной электронной техники, без которой сегодня немыслим научно-технический прогресс. С развитием твердотельной электроники (и, прежде всего, микроэлектроники) связано успешное решение проблем крупномасштабной компьютеризации и информатизации, создания современных систем связи и телевидения, эффективной передачи и преобразования электроэнергии, разнообразной бытовой, медицинской и специальной электронной аппаратуры. Большую роль играют эти материалы в решении задач развития экологически чистых энергетики и холодильной техники, создания современных систем мониторинга загрязнений окружающей среды, а также высокочувствительной сенсорной техники широкого функционального назначения.

Развитию элементной базы твердотельной электроники уделяется большое внимание во всех передовых странах мира. Только в 1996 г. мировое производство полупроводниковых приборов в денежном исчислении превысило 160 млрд долларов, а в 2000 г. оно составило уже около 300 млрд долларов. Ежегодно в развитие этой области науки и техники вкладываются миллиарды долларов. Достижения физики, физикохимии и технологии полупроводниковых материалов, а также полупроводникового материаловедения в значительной степени определяют прогресс в развитии твердотельной электроники. Наша страна традиционно занимала (и занимает сейчас) ведущие позиции в материаловедческой науке и располагает высококвалифицированными научными и инженерными кадрами, которые способны на современном уровне решать самые сложные научно-технические задачи развития технологии производства полупроводниковых материалов.

Характерной особенностью современного этапа развития электронной техники является вовлечение в сферу ее непосредственных интересов широкой номенклатуры полупроводниковых материалов. Важнейшими из них являются: кремний, арсенид галлия и большая группа других бинарных соединений и многокомпонентных твердых растворов на основе

соединений $A^{III}B^{V}$; германий; карбид кремния; бинарные соединения и твердые растворы на основе узкозонных и широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$; разнообразные термоэлектрические и сенсорные материалы.

Материалом № 1 современной твердотельной электроники является кремний. Мировое производство монокристаллов кремния составляет по разным оценкам 8...9 тыс. т/г. Сегодня монокристаллический кремний – это самый совершенный кристаллический материал из огромного многообразия материалов, созданных когда-либо человеком или природой. Высокий уровень качества характерен и для ряда других хорошо освоенных полупроводниковых материалов. Современная полупроводниковая индустрия – это яркий пример выдающихся достижений человеческой мысли на пути развития мировой цивилизации, и ее дальнейший прогресс связан с решением непрерывно усложняющихся научно-технических задач.

Далее рассмотрим некоторые наиболее актуальные проблемы современного этапа развития технологии и материаловедения полупроводников.

Выращивание монокристаллов

Выращивание монокристаллов – одна из наиболее ответственных стадий на пути создания приборных структур. Вырезаемые из монокристаллов пластины используются либо для непосредственного формирования на их основе интегральных схем и дискретных приборов, либо в качестве подложек в процессах получения тонкопленочных эпитаксиальных структур. В обоих случаях к качеству монокристаллических пластин предъявляются очень высокие требования.

Основной тенденцией в развитии технологии получения монокристаллов широкого круга полупроводников является увеличение диаметра выращиваемых слитков, при одновременном непрерывном ужесточении требований к совершенству кристаллической структуры и однородности распределения задаваемых электрофизических характеристик в объеме материала. В случае кремния речь идет о получении бездислокационных монокристаллов диаметром до 450 мм, в случае GaAs, InP, GaSb, InSb, CdTe и др. – малодислокационных ($N_д \le 1 \cdot 10^3$ см$^{-2}$) монокристаллов диаметром до 100...150 мм.

Наиболее универсальным методом выращивания монокристаллов больших диаметров остается метод Чохральского. Увеличение диаметра выращиваемых монокристаллов и необходимость обеспечения высокой экономической эффективности технологического процесса в цепочке

монокристалл–пластина требуют создания прецизионных большегрузных, высокопроизводительных и полностью автоматизированных ростовых установок. Если, например, в производстве монокристаллов кремния диаметром 200 мм используются печи с загрузкой до 150 кг, а диаметром 300 мм – до 250...300 кг, то переход на выращивание монокристаллов диаметром 450 мм требует создания ростового оборудования на загрузку 550...600 кг. При этом диаметр используемых кварцевых тиглей увеличивается до 0,9...1,0 м [1].

В настоящее время основной продукцией на мировом рынке полупроводникового кремния являются монокристаллы и пластины диаметром 150 и 200 мм. В 2001 г. ведущие производители кремния начали производство бездислокационных монокристаллов и пластин диаметром 300 мм. Ожидается, что к 2005–2006 гг. объемы производства пластин диаметром 300 мм сравняются с таковыми для пластин диаметром 200 мм, а в дальнейшем существенно их превысят. Кроме того, следует иметь в виду, что уже разработана и проходит опытно-промышленное опробование технология выращивания бездислокационных монокристаллов (и изготовления из них пластин) диаметром 400...450 мм.

Однако решение проблемы выращивания монокристаллов больших диаметров за счет последовательного увеличения массы исходной загрузки и размеров используемых кварцевых тиглей на каждом новом этапе увеличения диаметра слитка становится все менее экономически эффективным, т. к. связано с существенным увеличением энергозатрат, удорожанием тиглей и повышением расходов на обеспечение безопасных условий труда. С этой точки зрения особого внимания заслуживает метод вытягивания расплава с непрерывной подпиткой гранулированным или измельченным поликристаллическим кремнием. Основным преимуществом этого метода является возможность выращивать кристаллы большой массы из относительно небольшой и постоянной по объему ванны расплава в тиглях меньшего размера. Есть и другие принципиальные преимущества: обеспечение повышения однородности распределения примесей по длине и в поперечном сечении выращиваемого кристалла; решается проблема поддерживания постоянной формы фронта кристаллизации и неизменных тепловых условий у границы раздела кристалл – расплав на протяжении практически всего процесса. В настоящее время этот метод доведен до уровня промышленного использования.

С точки зрения повышения экономических показателей процесса несомненно перспективен и метод полунепрерывного вытягивания монокристаллов с периодической дозагрузкой горячего кварцевого тигля через специальный бункер без разгерметизации и охлаждения ростовой установки. Серьезной и пока до конца не решенной проблемой в данном случае (как, впрочем, и в предыдущем) является постепенное накопление нежелательных фоновых примесей в расплавленной ванне (и, соответственно, в выращиваемом монокристалле) по мере увеличения количества дозагрузок. Существенно сдерживают широкое развитие метода и недостаточные механическая прочность и термостойкость используемых в настоящее время большегрузных кварцевых тиглей. Однако в этом направлении в последние годы наметились серьезные положительные сдвиги.

Весьма существенную роль в получении высококачественных монокристаллов больших диаметров играет конструкция теплового узла ростовой установки. Оптимизация тепловых узлов современных ростовых установок для выращивания монокристаллов проводится не только с учетом необходимости прецизионного управления процессами тепло- и массопереноса (ТМП) в расплаве большой массы, но и тепловыми полями в выращиваемом монокристалле. Именно такой подход обеспечивает сегодня получение бездислокационных монокристаллов кремния большого диаметра с контролируемыми природой и плотностью присутствующих в них микродефектов.

Оптимизация тепловых узлов требует проведения достаточно трудоемких исследований по установлению связи тепловых условий выращивания с электрофизическими характеристиками и структурными особенностями получаемых кристаллов. По мере увеличения диаметра выращиваемых монокристаллов такие исследования становятся все более трудоемкими и требуют больших материальных затрат. В связи с этим, в последние годы для оптимизации конструкций тепловых узлов ростовых установок и тепловых условий выращивания монокристаллов все шире используются методы математического и физического моделирования, учитывающие не только тепловые особенности моделируемых ростовых процессов, но и конкретные механизмы дефектообразования в выращиваемых кристаллах (см., например, [2]).

В последние годы для управления процессами ТМП в расплавах большой массы начинают широко использовать электромагнитные воздействия на расплав с помощью магнитных устройств на основе сверхпроводящих материалов. Наибольшее распространение получило использование постоянных магнитных полей. Однако интенсивно исследуются и возможности переменных электромагнитных воздействий, в первую очередь вращающих. Электромагнитные воздействия за счет существен-

ного увеличения эффективной вязкости расплавов полупроводниковых материалов позволяют практически полностью подавить турбулентные течения в расплавленной ванне, обусловленные тепловой конвекцией, и тем самым резко снизить уровень колебаний температуры в подкристальной области расплава (а соответственно, и уровень обусловленных ими колебаний скорости кристаллизации). Это приводит к существенному повышению однородности распределения примесей и уменьшению содержания структурных дефектов в объеме выращиваемых монокристаллов. Вместе с тем, в условиях различных электромагнитных воздействий существенно расширяются возможности создания контролируемых гидродинамических потоков, обеспечивающих оптимизацию условий ТМП в расплаве. В этом плане особого внимания заслуживают комбинированные электромагнитные воздействия [3].

Тепловые узлы современных ростовых установок изготавливаются из особо чистого изотропного графита (нагреватели, тигли, подставки) при широком использовании углеродсодержащих композитных материалов, обладающих хорошими теплоизоляционными свойствами (экраны).

При конструировании современных большегрузных установок выращивания монокристаллов больших диаметров приходится одновременно решать проблему создания надежной системы поддержки очень тяжелого слитка в процессе его вытягивания, а также оснащения соответствующих производственных участков вспомогательным оборудованием для транспортировки и монтажа графитовых деталей теплового узла и кварцевых тиглей, для выгрузки и транспортировки выращенного кристалла и его калибровки, обеспечения безопасных условий труда. Все это предполагает повышение уровня автоматизации, роботизации и стандартизации соответствующих процессов, для чего необходимо более широкое оснащение технологического и вспомогательного оборудования средствами современной высокочувствительной сенсорной техники.

В применении к монокристаллам «разлагающихся» полупроводниковых соединений (GaAs, InP, GaP, CdTe и др.) метод Чохральского реализован в варианте жидкостной герметизации расплава в тигле слоем борного ангидрида. Получение монокристаллов осуществляется в полностью автоматизированных установках высокого давления, обеспечивающих выращивание слитков диаметром до 150 мм и массой до 30 кг. При этом используют как совмещенный, так и раздельный процессы синтеза исходного соединения и выращивания монокристаллов. В качестве материалов для изготовления тиглей применяются кварцевое стекло и пиролитический нитрид бора.

Если проблема получения бездислокационных монокристаллов кремния большого диаметра при выращивании по методу Чохральского решается сравнительно просто, то на пути получения этим методом крупногабаритных малодислокационых монокристаллов большинства полупроводниковых соединений возникают принципиальные сложности. Они обусловлены, в первую очередь, существенно более низкими значениями критических напряжений образования дислокаций в этих материалах, их меньшей теплопроводностью и трудностью обеспечения стехиометрического состава в процессе выращивания.

Для снижения плотности дислокаций в выращиваемых монокристаллах, в данном случае широко используется легирование до сравнительно высоких концентраций так называемыми упрочняющими примесями, повышающими критические напряжения образования дислокаций в соответствующих материалах. В качестве таких упрочняющих примесей хорошо зарекомендовали себя изовалентные примеси, обладающие высокой растворимостью в соответствующих полупроводниковых материалах и слабо влияющие на их электрофизические свойства (например, In в монокристаллах GaAs; Zn в монокристаллах CdTe).

Однако более предпочтительным способом получения малодислокационных монокристаллов является снижение уровня термических напряжений в выращиваемом из расплава слитке, поскольку именно термопластическая деформация является в данном случаем основной причиной генерации в нем дислокаций. Так как уровень термических напряжений напрямую связан с величиной осевых и радиальных температурных градиентов в выращиваемом кристалле, то естественно возникает задача снижения последних. При этом принципиально важным является линейный или близкий к нему характер осевого распределения температуры в кристалле в области, прилегающей к фронту кристаллизации.

Выполнить эти условия в традиционном процессе вытягивания монокристаллов из-под слоя герметизирующего флюса, без существенного поверхностного разложения слитка в области над флюсом, не удается. Новые возможности в этом плане предоставляет разработанный сравнительно недавно способ выращивания монокристаллов по методу Чохральского с жидкостной герметизацией расплава, в условиях поддержания в газовой атмосфере ростовой камеры над слоем флюса контролируемого давления паров летучего компонента соответствующего соединения, позволивший решить задачу создания необходимых тепловых условий выращивания, не опасаясь поверхностного разложения ра-

стущего кристалла. Сегодня этот метод успешно используется для получения монокристаллов GaAs и InP больших диаметров (до 150 мм и 75 мм, соответственно) с плотностью дислокаций $\leq (1...2) \cdot 10^4$ см$^{-2}$.

Наиболее перспективными методами выращивания малодислокационных монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений больших геометрических размеров являются методы горизонтальной (ГНК) и вертикальной (ВНК) направленной кристаллизации в контейнере, размещаемом в запаянной кварцевой ампуле. Оба метода позволяют выращивать монокристаллы при достаточно низких температурных градиентах, в условиях строгого контроля стехиометрии. В последние годы все большее предпочтение отдается методу ВНК, который обеспечивает получение кристаллов цилиндрической формы в условиях осесимметричного теплового поля и поддержания плоского фронта кристаллизации, а также отсутствия тепловой конвекции в расплаве. Специальная подготовка контейнеров из кварца или нитрида бора позволяет исключить их отрицательное влияние на качество выращиваемых монокристаллов. Особенно перспективным вариантом реализации метода ВНК является кристаллизация в условиях «движущегося температурного градиента». В настоящее время методом ВНК в промышленных условиях успешно выращиваются монокристаллы GaAs диаметром до 150 мм и массой 15...30 кг, с плотностью дислокаций $< 5 \cdot 10^3$ см$^{-2}$ и с высокой однородностью распределения электрофизических свойств в объеме.

В последние годы резко повысился интерес к таким широкозонным полупроводниковым материалам как карбид кремния и нитриды элементов III группы Периодической системы. Эти материалы обладают очень высокими температурами плавления и чрезвычайно высокими давлениями паров летучих компонентов над собственными расплавами. Для выращивания достаточно крупных монокристаллов этих материалов приходится использовать кристаллизацию из растворов и различные методы кристаллизации из газовой фазы, в том числе в аппаратуре высокого давления. Получение достаточно крупных и совершенных монокристаллов этих широкозонных полупроводников связано с преодолением большого количества принципиальных сложностей и, за исключением карбида кремния, еще не вышло за рамки лабораторных исследований.

Резкое увеличение плотности монтажа и уменьшение размеров рабочих элементов в современных интегральных схемах диктует необходимость снижения рабочих токов и напряжений. В этих условиях существенно возрастает роль посторонних шумов, обусловленных, в первую

очередь, присутствием в активной области приборной композиции остаточных примесей и структурных дефектов, способных образовывать в полупроводниковом материале электрически- и рекомбинационноактивные центры. В связи с этим существенно ужесточаются требования к чистоте используемых в твердотельной электронике монокристаллов. Достаточно сказать, что в бездислокационных монокристаллах кремния большого диаметра, применяемых для изготовления ультрасверхбольших интегральных схем, суммарное содержание быстродиффундирующих примесей тяжелых металлов не должно превышать 10^{11} ат/см^3, а углерода — $(1...2) \cdot 10^{15}$ ат/см^3. Большое внимание уделяется также обеспечению заданной концентрации и равномерного распределения кислорода в объеме кристалла (разброс концентрации в поперечном сечении $\leq 3...5$ %).

Очень жесткие требования по содержанию электрически активных фоновых примесей выдвигаются и при решении проблемы получения высококачественных нелегированных полуизолирующих монокристаллов GaAs и InP, используемых в производстве дискретных приборов и интегральных схем СВЧ-диапазона. В данном случае помимо примесей тяжелых металлов необходимо строго ограничивать содержание в монокристаллах примесей элементов II и VI групп Периодической системы — Zn, Cd, Mg, S, Se, Te и др. ($\leq 1 \cdot 10^{14}$ ат/см^3), а также кремния ($\leq 1 \cdot 10^{14}$ ат/см^3) и углерода ($\leq 1 \cdot 10^{15}$ ат/см^3).

Весьма существенная роль в решении проблемы чистоты отводится исходным и вспомогательным (технологические газы; материалы контейнеров, нагревательных элементов и тепловых экранов; химические реактивы и т. д.) материалам, содержание лимитирующих остаточных примесей в которых не должно превышать $10^{-7}...10^{-9}$ %. Тем не менее очень многое зависит и от обеспечения стерильности самого ростового процесса. Особенно велика вероятность дополнительного загрязнения материала на стадии его подготовки к загрузке и в процессе осуществления самой этой операции (все необходимые операции, связанные с финишной подготовкой как исходной загрузки, так и контейнера, а также их размещением в ростовой камере, должны проводиться в особо чистых условиях). Транспортировка подготовленной загрузки к ростовой установке осуществляется в специальной чистой герметизированной таре. Серьезное внимание уделяется процессу подготовки самой ростовой установки, в том числе предварительному отжигу графитовых деталей теплового узла (и их хранению), а также исключению сильного перегрева расплава на стадии расплавления загрузки.

Серьезные новые задачи возникают и в оснащении все усложняющихся производств методами контроля качества продукции, особенно в применении к пластинам. По мере увеличения степени интеграции твердотельных электронных устройств все острее ощущается потребность в новых высокоразрешающих, экспрессных, высокоинформативных и автоматизированных бесконтактных методах контроля, объективно характеризующих пригодность монокристаллов и пластин для решения новых задач. Требования по количеству и размерам присутствующих в монокристаллах и на поверхности пластин дефектов ужесточаются с каждым годом, и возможности традиционных оптических и электрофизических методов контроля уже практически исчерпаны. Необходим переход на метрологию нового уровня, с использованием возможностей сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, а также других современных методов контроля структуры и свойств с субмикронным и нанометровым разрешением. При этом новые средства контроля должны хорошо вписываться в идеологию создания гибких, непрерывных, высокопроизводительных автоматизированных технологических линий. Весьма актуальной становится и проблема экспрессного контроля загрязнения поверхности пластин металлическими примесями с чувствительностью на уровне $\sim 10^8$ ат/см^2.

Для придания выращиваемым монокристаллам тех или иных электрофизических параметров, необходимых для успешного их использования в конкретных областях полупроводникового приборостроения, применяются процессы легирования определенными примесями. В настоящее время круг используемых в технологии важнейших полупроводниковых материалов легирующих примесей достаточно ограничен. Как правило, легирование осуществляется примесями, образующими мелкие донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне, соответственно у дна зоны проводимости или у потолка валентной зоны. При этом удается управляемо воздействовать на тип проводимости и концентрацию носителей заряда в полупроводнике. Иногда для легирования используются примеси, образующие глубокие уровни в запрещенной зоне, что позволяет воздействовать на диффузионную длину носителей заряда и регулировать степень компенсации электрически активных центров в легируемом материале.

В то же время, сегодня уже хорошо известно, что введение тех или иных легирующих добавок позволяет эффективно воздействовать на состояние ансамбля собственных точечных дефектов (СТД) в кристаллах, на особенности поведения в них дислокаций и сопутствующих

примесей, что в конечном итоге может привести к существенному расширению возможностей управляемого воздействия на свойства полупроводникового материала. С этой точки зрения большой интерес представляют уже упоминавшиеся изовалентные примеси, обладающие высокой растворимостью в соответствующих полупроводниках и позволяющие эффективно воздействовать на спектр энергетических уровней в их запрещенной зоне, на механические свойства монокристаллов, на их термостабильность и радиационную стойкость, на величину периода кристаллической решетки материала. К числу перспективных нетрадиционных легирующих добавок относятся и примеси редкоземельных элементов, необычные свойства которых привлекают к ним в последние годы пристальное внимание исследователей. Можно обоснованно предполагать, что в ближайшем будущем при получении кристаллов с необходимым набором свойств все большее значение будут приобретать методы сложного легирования с использованием как традиционных, так и нетрадиционных легирующих примесей.

Особенности дефектообразования в бездислокационных и малодислокационных монокристаллах

Достигнутый в последние годы прогресс в получении бездислокационных и малодислокационных монокристаллов важнейших полупроводников большого диаметра выдвинул на передний план проблему особенностей дефектообразования в такого рода структурно совершенных (с точки зрения существующих представлений) средах, и прежде всего роли собственных точечных дефектов (СТД) в этих процессах. Особую остроту этой проблеме придает переход микроэлектроники на создание ультрасверхбольших интегральных схем (УСБИС) с использованием технологий субмикронного уровня, требующих дальнейшего существенного повышения качества (в первую очередь, микрооднородности) используемых полупроводниковых материалов. Как показывают исследования последних лет, именно микродефекты ростового происхождения, содержащиеся в бездислокационных пластинах, оказывают наиболее существенное влияние на рабочие характеристики УСБИС.

Несмотря на очевидную принципиальную сложность исследований в этом направлении, в настоящее время мы располагаем убедительными экспериментальными данными, позволяющими уверенно констатировать, что успех в создании высококачественных монокристаллов и приборных структур с четко прогнозируемыми и контролируемыми параметрами в

значительной мере определяется достижениями в управлении состоянием ансамбля СТД в них [4].

Дефектообразование в бездислокационных монокристаллах

Основную роль в образовании «ростовых» микродефектов в выращиваемых монокристаллах играют СТД — вакансии и межузельные атомы. В реальных условиях выращивания монокристаллов, уже на достаточно малых расстояниях от фронта кристаллизации возникают значительные пересыщения по СТД, обусловленные резкой температурной зависимостью их равновесных концентраций в алмазоподобных полупроводниках. Образующиеся избыточные неравновесные СТД аннигилируют на стоках, в качестве которых выступают боковая поверхность слитка и присутствующие в его объеме более крупномасштабные дефекты, прежде всего, дислокации. По отношению к СТД дислокации являются практически ненасыщаемыми стоками. С учетом высокой подвижности СТД при высоких температурах сток на дислокации (при достаточно высокой плотности последних в кристалле) играет основную роль в снятии пересыщения. Однако бездислокационные монокристаллы лишены такого рода эффективных внутренних стоков, а боковая поверхность слитка в силу чисто диффузионных ограничений не может обеспечить снятия пересыщения. В результате, в объеме кристалла образуются пересыщенные твердые растворы СТД, которые в процессе посткристаллизационного охлаждения распадаются с образованием специфических агрегатов, получивших название «микродефекты». Следует отметить, что в литературе отсутствует единая точка зрения по поводу определения понятия «микродефект». Под этим термином мы будем понимать локальные нарушения периодичности кристаллической решетки, представляющие собой скопления точечных дефектов (собственных или примесных), не нарушающие фазового состояния основного вещества, а также дисперсные выделения второй фазы микронных и субмикронных размеров.

Другим источником ростовых микродефектов могут быть легирующие и сопутствующие фоновые примеси, когда их концентрация в выращиваемом монокристалле достаточна для образования в процессе посткристаллизационного охлаждения (или при последующей термообработке) пересыщенного примесного твердого раствора в данном полупроводниковом материале. Характерными примерами в этом отношении являются легирующие примеси в сильно легированных полупроводниках, а также кислород в выращиваемых по методу Чохральского монокристаллах кремния. Несмотря на то, что в данном случае концентрация присутствующей в кристалле примеси намного выше концентрации СТД, именно последние играют ключевую роль в процессах дефектообразования. Связано это с тем, что движущей силой агрегации является не абсолютная концентрация точечных дефектов (примесных или собственных), а пересыщение соответствующего твердого раствора, которое существенно выше именно для СТД, ввиду резкого уменьшения их равновесных концентраций при понижении температуры.

Весьма важной характерной особенностью полупроводников с кристаллической решеткой типа алмаза является близость значений энтальпий образования межузельных атомов и вакансий. Следствием этого является то, что в достаточно широком интервале температур (в том числе и при температуре кристаллизации) равновесные концентрации этих дефектов соизмеримы, а в формировании структурных несовершенств типа микродефектов, как это показано в [5], существенную роль играют процессы рекомбинации межузельных атомов и вакансий.

Для большей конкретности дальнейшее рассмотрение проведем на примере кремния, руководствуясь прежде всего тем, что именно для него на сегодня достигнуты наибольшие успехи в получении бездислокационных монокристаллов больших диаметров, для которых проблема микродефектообразования наиболее актуальна.

Вблизи фронта кристаллизации для каждого из двух типов СТД поддерживается равновесие с расплавом, следствием чего, в частности, является равновесие относительно реакции рекомбинации–генерации пар дефектов. В условиях достаточно быстрого протекания этой реакции, при понижении температуры T (т. е. при удалении от фронта кристаллизации) будет поддерживаться динамическое равновесие между рекомбинацией и генерацией, описываемое законом действующих масс для концентраций реагентов $C_v(z)$ (вакансий) и $C_i(z)$ (межузельные атомы):

$$C_i(z)\,C_v(z) = K(T) = C_i^{\circ}(T)\,C_v^{\circ}(T).$$

Константа равновесия K, равная произведению равновесных концентраций $C_i^{\circ}(T)C_v^{\circ}(T)$, очень быстро убывает с понижением T, т. е. с расстоянием z от фронта кристаллизации. Как показали выполненные в [5] оценки, характерная длина убывания обратно пропорциональна температурному градиенту у фронта кристаллизации G и в случае выращивания монокристаллов кремния составляет по порядку величины несколько миллиметров. Другими словами, при понижении температуры происходит аннигиляция дефектов: произведение их фактических кон-

4 — 6928

центраций C_iC_v имеет быстро убывающее равновесное значение, так что одна из двух неравновесных концентраций C_i или C_v столь же быстро убывает, а вторая – стремится к некоторому конечному предельному значению. Доминирующий тип точечных дефектов образует при этом пересыщенный раствор, в результате распада которого формируются ростовые микродефекты.

Очень важно оценить, какой же из двух типов СТД (межузельные атомы или вакансии) является доминирующим в тех или иных условиях выращивания. Согласно [5], для каждого из двух типов СТД выражение для потока дефектов от фронта кристаллизации в кристалл (в системе координат, связанной с фронтом) складывается из члена, обусловленного переносом дефектов движущимся кристаллом (со скоростью V) и из диффузионного члена – ибо вблизи фронта (вследствие аннигиляции) возникают большие градиенты концентрации СТД. Диффузионный член равен по порядку величины DC/l (здесь опущен индекс у концентрации дефектов C и у их коэффициента диффузии D). При этом характерная длина аннигиляции $l \approx 1/G$, т. е. диффузионный поток пропорционален градиенту температуры G.

Результат рекомбинационного отбора (вид и концентрация доминирующих дефектов) зависит от соотношения переносных потоков СТД ($\sim V$) и диффузионных потоков СТД ($\sim G$). При достаточно больших значениях V/G вкладом диффузии можно пренебречь. В этом простейшем случае после аннигиляции выживают те СТД, исходная концентрация которых в кристалле была выше. Иная ситуация складывается при малых V/G, когда преобладающую роль играют диффузионные потоки. При охлаждении кристалла дефекты исчезают парами, однако для более быстродиффундирующего типа дефектов эти потери восполняются скорее благодаря диффузионному подводу от фронта кристаллизации. В результате выживает тот тип СТД, у которого исходное произведение DC больше, независимо от того, больше или меньше сама его исходная концентрация C. Наиболее интересная ситуация складывается в том случае, когда СТД с меньшей исходной концентрацией C имеют более высокое значение произведения DC благодаря большей диффузионной подвижности. Тогда этот тип дефектов оказывается доминирующим (после аннигиляции) при малых V/G, но уступает эту роль своему конкуренту при больших V/G. При некотором промежуточном, пороговом значении V/G происходит практически полная взаимная аннигиляция обоих типов СТД. В этом случае должен расти бездефектный кристалл, условием чего является $V/G \approx \xi_t$.

Многочисленные экспериментальные данные по выращиванию бездислокационных монокристаллов кремния свидетельствуют о том, что при малых V/G в слитках наблюдаются микродефекты межузельного типа (микродефекты A- и B-типа), при промежуточных V/G – только микродефекты B-типа, а при больших V/G – микродефекты D-типа, представляющие собой вакансионные агрегаты. Отсюда следует, что роль СТД с меньшей исходной концентрацией и большей диффузионной подвижностью в данном случае играют межузельные атомы, а преобладающим типом СТД при температуре кристаллизации являются вакансии. Таким образом, микродефекты A- и B-типа (образующиеся при $V/G < \xi_t$) – результат агрегации атомов Si_i, а D-дефекты (образующиеся при $V/G > \xi_t$) – результат агрегации вакансий Si_v. По оценкам, сделанным в [5], $\xi_t \approx 0{,}2$ мм^2/(мин · К). Более поздние оценки дают несколько меньшее значение $\xi_t \approx 0{,}14$ мм^2/(мин · К).

Итак, в условиях, когда существенную роль играет процесс рекомбинации присутствующих СТД, ключевым параметром, определяющим тип «выживающих» СТД, а также природу, размеры и содержание ростовых микродефектов в выращиваемом кристалле, является величина отношения скорости выращивания V к величине осевого температурного градиента в слитке у фронта кристаллизации, $G - \xi = V/G$. При некотором критическом значении параметра ξ_t и ограниченном содержании в кристаллах кислорода, ростовые микродефекты не должны образовываться. При $\xi < \xi_t$ в кристаллах после рекомбинации остаются межузельные атомы и формируются микродефекты межузельного типа, представляющие собой скопления атомов и дислокационные петли внедрения. Такие кристаллы обычно называют кристаллами «межузельного типа». При $\xi > \xi_t$ в монокристаллах выживают вакансии, а характерными дефектами являются вакансионные поры и кислородвакансионные скопления. Такие кристаллы относят к кристаллам «вакансионного типа».

Концентрация в кристалле «выживающих» в результате рекомбинации СТД зависит от величины ξ и от отношения C_v/C_i при температуре плавления. Как мы уже отмечали, характерная длина аннигиляции СТД в монокристаллах кремния составляет несколько миллиметров, что существенно меньше радиуса выращиваемых в настоящее время слитков. Таким образом, радиальный профиль распределения выживающих СТД (определяемый радиальным изменением ξ, а фактически радиальным изменением G) формируется на достаточно малом расстоянии от фронта кристаллизации. На формирование этого профиля существенное влияние может оказывать и сток СТД на боковую поверхность кристалла в

процессе его посткристаллизационного охлаждения, приводящий к формированию обедненных СТД приповерхностных областей. Особенности радиального распределения присутствующих СТД оказывают весьма существенное влияние на особенности агломерации дефектов в процессе посткристаллизационного охлаждения выращиваемого кристалла.

Наибольшее отрицательное влияние на параметры УСБИС оказывают межузельные дислокационные петли и поры, образование которых происходит при выращивании монокристаллов в условиях значительных отклонений от ξ_t. При этом скопления межузельных атомов влияют непосредственно на характеристики транзисторов, увеличивая токи утечки через *p-n*-переход, а вакансионные поры ухудшают, в первую очередь, качество тонкого слоя подзатворного диэлектрика.

Как мы уже отмечали выше, активную роль в образовании ростовых микродефектов в выращиваемых по методу Чохральского монокристаллах, наряду с СТД, играет кислород, попадающий в слиток в результате частичного растворения в расплаве кварцевого тигля. Особенности дефектообразования в кислородсодержащих кристаллах были рассмотрены в работах [6, 7].

При посткристаллизационном охлаждении кислородсодержащих кристаллов возможно образование пересыщенного твердого раствора, продуктом распада которого являются кислородсодержащие преципитаты. Ввиду значительной разницы удельных объемов кремния и оксидных преципитатов процесс образования последних является энергетически выгодным при условии либо эмиссии ими межузельных атомов Si_i в матрицу кристалла, либо поглощения вакансий.

При выращивании кристаллов «межузельного» типа кристаллическая матрица пересыщена межузельными атомами, что препятствует дополнительной эмиссии Si_i оксидными выделениями и делает термодинамически невыгодным образование последних. В результате растворимость кислорода в кристаллической решетке возрастает. В этом случае первичные ростовые микродефекты представляют собой агрегаты атомов Si_i, происходит формирование микродефектов *A*- и *B*-типа. В связи с неравномерным распределением межузельных атомов в поперечном сечении кристалла в областях с максимальной концентрацией Si_i образуются преимущественно микродефекты *A*-типа, а в областях с пониженной их концентрацией — микродефекты *B*-типа. Объемная плотность распределения микродефектов *A*-типа в кристаллах, выращиваемых методом бестигельной зонной плавки, достигает $\sim 10^6$ см$^{-3}$, а в кристаллах, выращиваемых методом Чохральского (из-за существенно меньшей скорости охлаждения) $\sim 3 \cdot 10^4$ см$^{-3}$. Размеры *A*-микродефектов могут достигать нескольких микрометров. Объемная плотность распределения образующихся *B*-дефектов обычно существенно выше и они имеют меньшие размеры.

Образование микродефектов межузельного типа происходит в узком интервале температур (температура «конденсации» Si_i близка к $T_{пл} - 300$ K) и приводит к существенному снижению концентрации Si_i в кристаллической решетке и соответствующему падению растворимости кислорода. В результате раствор кислорода, если концентрация последнего достаточно велика, может стать пересыщенным, и в кристалле по мере его дальнейшего охлаждения начинается формирование нового поколения микродефектов — оксидных микровыделений. При этом образовавшиеся в области высоких температур *A*- и *B*-микродефекты играют роль стоков для атомов Si_i, инжектируемых в матрицу кристалла образующимися кислородсодержащими преципитатами.

Существенно иная ситуация имеет место при выращивании монокристаллов «вакансионного» типа. В данном случае поглощение оксидными преципитатами вакансий из пересыщенного вакансионного твердого раствора может сделать процесс образования этих частиц термодинамически выгодным, даже если твердый раствор кислорода слегка недосыщен. При этом в кристалле будет происходить совместная вакансионно-кислородная агрегация, обусловленная, главным образом, вакансионным пересыщением, с образованием частиц SiO_x. Сценарий микродефектообразования в кристаллах «вакансионного» типа определяется концентрацией и характером распределения вакансий в выращиваемом слитке [7].

Если концентрация вакансий в кристалле достаточно велика, то образующимися при охлаждении первичными ростовыми микродефектами должны быть вакансионные агрегаты. Среди возможных типов вакансионных агрегатов в кремнии (поры, дислокационные петли и другие петлеобразные структуры) наименьшей энергией обладают поры, которые в данном случае и должны являться основным видом дефектов.

По мере снижения в кристалле концентрации вакансий возрастает вероятность совместной вакансионно-кислородной агрегации. Это связано с тем, что движущей силой образования пор является пересыщение по вакансиям, а движущая сила образования кислородсодержащих частиц включает в себя как пересыщение по вакансиям, так и пересыщение по кислороду. Поэтому при достаточно низкой концентрации вакансий образующиеся дефекты представляют собой в основном оксид-

ные преципитаты. Так как в реальном монокристалле вакансии распределены достаточно неоднородно, то возможно одновременное присутствие в различных его областях как пор, так и оксидных частиц. Образующиеся в областях кристалла с максимальной концентрацией вакансий поры могут иметь эффективный радиус десятки нанометров, а их объемная плотность составляет $\sim 3 \cdot 10^6$ см$^{-3}$. Плотность образующихся в областях с малой концентрацией вакансий оксидных частиц достигает $\sim 10^8$ см$^{-3}$, а их радиус изменяется в пределах от нескольких до десятков нанометров (в зависимости от конкретной концентрации вакансий).

Как и в случае микродефектов межузельного типа, образование пор происходит в достаточно узком интервале температур вблизи 1100 °С и сопровождается резким снижением концентрации вакансий в соответствующих частях кристалла. Остаточные вакансии (наличие которых обусловлено *их связыванием* в *комплексы* O_2V, *при дальнейшем охлаждении* слитка в интервале температур ~1020 °С) принимают активное участие в образовании в этих областях кислородных кластеров, по мере дальнейшего охлаждения кристалла. Сравнительно крупные кислородные кластеры образуются в температурном интервале 650...700 °С, их плотность составляет $10^9...10^{10}$ см$^{-3}$ и они являются основными центрами зарождения в кристалле преципитатов при последующих термообработках. При достижении выращиваемым кристаллом температур 400...500 °С в его объеме формируются очень мелкие, содержащие всего несколько атомов кислорода кластеры, хорошо известные в литературе как термодоноры. Концентрация термодоноров в выращиваемых кристаллах достигает 10^{15} см$^{-3}$ и они легко отжигаются в процессе последующей термообработки кристаллов при температурах выше ~ 650 °С.

Очевидно, что общая стратегия повышения структурного совершенства бездислокационных монокристаллов должна исходить из необходимости резкого снижения размеров и объемной плотности микродефектов различной природы. Это требует обеспечения оптимальных, близких к величине ξ_t, отношений V/G и достаточно однородного распределения этого параметра по всей площади фронта кристаллизации на протяжении всего ростового процесса, а также оптимальных скоростей охлаждения выращиваемых кристаллов в тех интервалах температур, в которых происходит формирование тех или иных нежелательных «ростовых» микродефектов. Все это представляет собой достаточно сложную научно-техническую задачу. Некоторым подспорьем в решении проблемы может явиться дополнительное легирование монокристаллов примесями, которые либо за счет сдвига электронно-дырочного равновесия, либо – непосредственного взаимодействия с присутствующими СТД могут заметным образом повлиять на величину ξ_t и тем самым расширить диапазон возможных вариаций условий выращивания. Однако дополнительное легирование не снимает полностью остроту проблемы, и прежде всего потому, что для достижения нужных результатов приходится существенно снижать допустимые скорости вытягивания, что удлиняет и удорожает технологический процесс.

Существенно большие возможности для повышения структурного совершенства монокристаллов, содержащих ростовые микродефекты, открываются при термообработке вырезаемых из таких слитков пластин. Поверхность пластины является потенциальным стоком для присутствующих в ее объеме СТД и загрязняющих примесей. При этом имеется гораздо более благоприятное соотношение между поверхностью и объемом, чем в исходном монокристалле. При термообработке в недостаточно стерильных условиях это преимущество может обернуться дополнительными осложнениями, обусловленными существенным увеличением вероятности загрязнения пластины быстродиффундирующими примесями, например железом, медью и золотом. В этом случае ростовые микродефекты обычно играют роль геттера для загрязняющих примесей. В условиях такого рода загрязнений удаление из пластин содержащихся в них микродефектов затруднено. Поэтому одним из важнейших условий успешной борьбы с микродефектами являются стерильные условия термообработки. Тщательная очистка поверхности пластин от поверхностных загрязнений, проведение термообработки в чистых помещениях и использование труб из достаточно чистого кремния (вместо кварцевых) облегчает решение этой задачи.

Режимы термообработки пластин (температура, окружающая атмосфера) должны выбираться, исходя из природы присутствующих в них микродефектов. Для пластин с микродефектами межузельного типа наиболее благоприятны термообработки в атмосферах, способствующих растворению агрегатов межузельных атомов и последующему стоку избыточных СТД на поверхность. В применении к пластинам кремния весьма эффективным, например, оказался окислительный отжиг в хлорсодержащей атмосфере, в процессе которого в объем пластины с ее поверхности инжектируются вакансии, рекомбинирующие с присутствующими избыточными межузельными атомами кремния, а также атомы хлора, являющиеся хорошим транспортирующим агентом для выхода избыточных СТД на поверхность. К существенному увеличению концентрации вакансий в пластинах кремния приводит и высокотемператур-

ный (в том числе быстрый) их отжиг в атмосфере аммиака или азота, в процессе которого на поверхности пластины формируется тонкий слой нитрида кремния. Для повышения эффективности действия поверхности пластины в качестве стока для избыточных атомов Si_i используют специальную предварительную механическую обработку.

При наличии в исходных пластинах кремния микродефектов в виде вакансионных или вакансионно-кислородных скоплений обычно проводят традиционный высокотемпературный окислительный отжиг в сухом или влажном кислороде. В процессе такого отжига (особенно на его ранних стадиях) происходит интенсивная инжекция в приповерхностную область пластины межузельных атомов кремния, что способствует аннигиляции ростовых микродефектов, а атомы избыточного кислорода уходят из объема на поверхность пластин. Хорошие результаты дает высокотемпературная термообработка вакансионных кристаллов в атмосфере водорода, аргона или в смеси этих газов.

Недостатками традиционных достаточно длительных высокотемпературных термообработок являются: дополнительное увеличение стоимости пластин; ухудшение качества их поверхности; возможность их искривления и загрязнения металлическими примесями; возможность генерации в них дислокаций. С этой точки зрения неоспоримыми преимуществами обладает быстрый термический отжиг, который, обеспечивая, как минимум, не худшие результаты, лишен большинства из перечисленных недостатков.

Выше речь шла в основном о закономерностях образования микродефектов в элементарных полупроводниках. Исследования в этом направлении для полупроводниковых соединений находятся практически на начальном этапе. Сложившаяся здесь к настоящему времени ситуация подробно проанализирована в [8]. Необходимо отметить, что для алмазоподобных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ рассмотренная общая картина микродефектообразования с участием СТД вряд ли претерпевает принципиальные изменения. Однако надо иметь в виду, что в таких материалах, из-за наличия двух кристаллических подрешеток, существенно расширяется «номенклатура» присутствующих в кристаллах СТД, что, несомненно, усложняет процессы взаимодействия индивидуальных дефектов. В частности, в этих материалах возможны процессы рекомбинации с участием СТД из разных подрешеток с образованием «антиструктурных» дефектов. Кроме того, абсолютные равновесные концентрации СТД при предплавильных температурах в таких соединениях существенно выше, чем в элементарных полупроводниках со всеми вытекающими отсюда последствиями. Наконец, серьезным дополнительным источником СТД и микродефектов в кристаллах соединений являются образование и распад пересыщенных твердых растворов избыточных компонентов соединения, обусловленные отклонением от стехиометрического состава и ограниченной растворимостью избыточного компонента в кристаллической решетке матрицы и ее ретроградным характером. Последнее нуждается в дополнительных комментариях.

Большинство полупроводниковых соединений, например из семейства $A^{III}B^{V}$, имеют относительно протяженную область гомогенности. При этом растворимость избыточных компонентов в кристаллической решетке матрицы носит ретроградный характер. Максимальная растворимость наблюдается при температурах на 60...100 °С ниже температуры кристаллизации соединения стехиометрического состава и достигает $(3...5)\cdot 10^{19}$ ат/см^3. Если кристалл выращивается в условиях существенного отклонения от стехиометрического состава, то в процессе посткристаллизационного охлаждения или при последующих термических обработках в определенном интервале температур возможно образование избыточным компонентом пересыщенных твердых растворов и их распад с формированием в кристаллической решетке тех или иных микродефектов. В большинстве соединений $A^{III}B^{V}$ избыточные атомы A^{III} образуют твердые растворы вычитания, а избыточные атомы B^{V} – преимущественно твердые растворы внедрения. В первом случае распад идет по схеме $A_s^{III} \rightarrow A_i^{III} + V_{AIII}$, где A_s^{III} – атом элемента III группы в узле соответствующей кристаллической подрешетки, A_i^{III} – этот же атом в междоузлии, V_{AIII} – вакансия в подрешетке элемента III группы. Образующиеся межузельные атомы A_i^{III} сначала формируют скопления, а на более поздних стадиях распада – дисперсные выделения второй фазы. Вакансии V_{AIII}, взаимодействуя с вакансиями V_{BV}, могут образовывать микроскопические поры, а также дислокационные петли вакансионного типа. В процессе распада возможно формирование и антиструктурных дефектов: $A_i^{III} + V_{BV} \rightarrow A_{BV}^{III}$.

Во втором случае схема микродефектообразования выглядит примерно следующим образом: избыточные $B_i^V \rightarrow$ скопление $B_i^V \rightarrow$ дисперсные выделения B^V. Так как при наличии в кристаллах избыточных атомов элемента V группы в кристаллической решетке соединения наряду с атомами B_i^V в соизмеримых концентрациях присутствуют вакансии в подрешетке элемента III группы, то и в данном случае в процессе распада возможно образование вакансионных микропор, а также соответствующих антиструктурных дефектов.

Таким образом, дефектообразование при распаде пересыщенных твердых растворов избыточных компонентов носит достаточно сложный характер и может сопровождаться появлением в кристаллической решетке соединения микродефектов различной природы. В связи с тем, что существенные пересыщения в твердых растворах избыточных компонентов достигаются при относительно невысоких температурах (в сравнении с пересыщением по «равновесным» собственным дефектам), образующиеся при их частичном распаде в процессе посткристаллизационного охлаждения монокристалла микродефекты должны иметь существенно меньшие размеры. Тепловые условия выращивания (в первую очередь темп охлаждения выращиваемого кристалла) должны оказывать существенное влияние на характер микродефектообразования. Последующие термообработки таких кристаллов могут приводить к укрупнению микродефектов и изменению их объемной концентрации.

Как и в случае пересыщения по равновесным («тепловым») СТД, введение в кристаллы легирующих примесей может оказать существенное влияние на особенности микродефектообразования. В данном случае происходящие изменения обусловлены влиянием легирования на растворимость избыточных компонентов в соответствующих соединениях (на тип образуемых твердых растворов, протяженность и конфигурацию области гомогенности).

Как и для кремния, эффективным способом повышения структурного совершенства монокристаллов соединений, содержащих ростовые микродефекты, является термообработка вырезаемых из таких слитков пластин. В данном случае для контролируемой инжекции в объеме пластины тех или иных вакансий или межузельных атомов может быть использован высокотемпературный отжиг в вакууме, атмосфере водорода или очищенных газов, а также в атмосфере паров летучего компонента соответствующего соединения.

Дефектообразование в малодислокационных монокристаллах

Из всего многообразия нашедших достаточно широкое практическое применение полупроводниковых материалов задача получения бездислокационных монокристаллов больших диаметров решается относительно просто лишь для кремния. Связано это, в первую очередь, с тем, что критические напряжения образования дислокаций в монокристаллах кремния существенно выше, чем в других полупроводниках. Для полупроводников с более низкими значениями критических напряжений величины плотности дислокаций в выращиваемых монокристаллах колеблются в пределах $10^2...10^5$ см$^{-2}$. Дислокации являются эффективными внутренними стоками для присутствующих в объеме кристалла неравновесных СТД. Сток СТД на дислокации сопровождается образованием вокруг них симметричных по отношению к линии дислокации областей с резко пониженной (в сравнении с основной матрицей кристалла) концентрацией дефектов. В этих областях практически полностью снимается пересыщение по СТД, что исключает образование в них микродефектов, обусловленных распадом соответствующих пересыщенных твердых растворов (в монокристаллах полупроводниковых соединений в определенных случаях возможно образование в непосредственной близости от дислокации или на самой дислокации выделений одного из компонентов соединения). Кроме того, так как СТД принимают активное участие в образовании электрически- и рекомбинационноактивных центров во всех важнейших полупроводниках, то процесс их стока на дислокации сопровождается появлением в объеме кристалла, вблизи дислокаций, характерных микронеоднородностей в распределении электрических свойств. Все эти явления достаточно подробно исследованы на примере монокристаллов GaAs в [9]. Здесь же мы кратко остановимся лишь на некоторых характерных особенностях происходящих процессов.

Наиболее эффективными стоками (чаще всего рекомбинационными) для избыточных СТД являются дислокации, образующиеся при близких к температуре кристаллизации температурах (так называемые «высокотемпературные» дислокации). Это вполне объяснимо, так как именно при высоких температурах СТД обладают максимальной подвижностью. Размеры областей с измененными свойствами, формирующихся вокруг дислокаций в процессе стока, определяются природой присутствующих в кристалле СТД и существенным образом зависят от величины плотности дислокаций $N_д$ и от тепловых условий выращивания, прежде всего от скорости посткристаллизационного охлаждения слитка. В кристаллах GaAs, например, размеры этих областей обычно изменяются в пределах от нескольких десятков до сотен микрометров. Размеры областей, формирующихся вокруг скоплений дислокаций (стенки дислокационных ячеек, малоугловые границы и т. д.), существенно выше, чем вокруг отдельных дислокаций.

При прочих равных условиях, в кристаллах с дислокациями концентрация избыточных СТД в матрице кристалла существенным образом зависит от величины $N_д$. При определенных плотностях достаточно равномерно распределенных в объеме выращиваемого монокристалла дис-

локаций, сферы их влияния перекрываются, и пересыщение по СТД в относительно широком высокотемпературном интервале практически полностью снимается. В выращиваемых методом Чохральского из-под слоя флюса монокристаллах GaAs это обычно наблюдается при плотностях дислокаций $N_д \geq (0,8...1) \cdot 10^5$ см$^{-2}$. В таких кристаллах отсутствуют ростовые микродефекты, обусловленные высокотемпературным распадом пересыщенных по СТД твердых растворов, и они, как правило, обладают высокой однородностью распределения электрофизических свойств и повышенной термостабильностью.

Неоднородное распределение дислокаций в объеме выращиваемого монокристалла вызывает появление разницы концентраций присутствующих СТД между областями с различной плотностью стоков. Если при этом подвижность СТД достаточно высока, то непосредственно в процессе выращивания происходит перераспределение дефектов между областями с различной плотностью стоков (дислокаций). В монокристаллах полупроводниковых соединений такое перераспределение приводит к формированию макронеоднородности по составу в пределах области гомогенности соединения, а в монокристаллах элементарных полупроводников – макронеоднородности по плотности вещества. Величина возникающей неоднородности зависит не только от величины разницы $N_д$ в различных участках кристалла, но и от абсолютных значений $N_д$. Перераспределение СТД между областями кристалла с разной $N_д$ является основной причиной возникновения в нем характерной макронеоднородности в распределении электрофизических свойств, хорошо коррелирующей с характером распределения дислокаций. Особенно четко это проявляется в нелегированных полуизолирующих монокристаллах GaAs.

Как и в случае бездислокационных монокристаллов, эффективным способом устранения микродефектов и повышения однородности монокристаллов с дислокациями является термообработка выращенных слитков или вырезаемых из них пластин.

Изготовление пластин и возможности геттерирования загрязняющих примесей

Как отмечалось выше, основной тенденцией в развитии технологии производства пластин большинства полупроводниковых материалов является увеличение их диаметра при одновременном непрерывном ужесточении требований к качеству пластин (общая и локальная неплоскостность, уровень загрязнения поверхности, структурное совершенство и однородность распределения электрофизических свойств) и их стоимости. Особенно показателен в этом отношении кремний, требования к качеству пластин которого, в связи со стремительным прогрессом в создании кремниевых УСБИС, не имеют аналогов. В развитие производства пластин Si вкладываются огромные средства, поэтому уровень технологии и достигнутое качество кремниевых пластин намного опережают аналогичные показатели для пластин других полупроводниковых материалов. Сегодня производство пластин Si – это своего рода эталон высокого уровня технологических достижений.

Необходимость увеличения диаметра пластин продиктована, прежде всего, экономическими соображениями. Чтобы сделать процесс производства УСБИС рентабельным, необходимо, чтобы в пределах площади одной пластины умещалось по крайней мере сто чипов, размер которых возрастает по мере перехода к УСБИС все большей сложности. Разумные оценки показывают, что, если на смену пластинам диаметром 150 мм пришли пластины диаметром 200 мм, то на смену последним должны прийти уже пластины диаметром 300 мм. Следующим за этим экономически оправданным диаметром пластин должен стать диаметр 450 мм. Ужесточение других качественных показателей пластин связано, с одной стороны, с необходимостью удовлетворения требованиям современных процессов литографии, а с другой – с необходимостью резкого снижения уровня шумов в условиях существенного ограничения допустимых рабочих токов и напряжений в УСБИС повышенной сложности с постоянно уменьшающимися размерами и увеличивающейся плотностью «упаковки» рабочих элементов.

В табл. 2.1 представлен фрагмент последнего прогноза изменения качественных показателей пластин кремния, опубликованного в 1999 г.

Непрерывное ужесточение требований к качеству пластин заставляет постоянно совершенствовать технологии их резки и последующей обработки. На рис. 2.1 представлена схема последовательных операций, используемых в производстве пластин диаметром 200 мм (на рисунке не показаны операции изготовления фаски и полировки краев пластин) [10]. Для резки пластин диаметром 150...200 мм обычно используют дисковые станки с внутренней режущей кромкой. После последующих операций многократной шлифовки пластины подвергаются химическому травлению, а затем трехступенчатой односторонней полировке с креплением в носителях с помощью воска. Конечными являются операции групповой жидкостной очистки поверхности пластин в различных растворах.

Таблица 2.1. **Перспективы изменения качества пластин кремния по мере усложнения УСБИС**

Показатели качества	Годы			
	2000	2004	2008	2012
Объем динамической памяти	256M/1G	1G/4G	4G/16G	16G/64G
Диаметр пластин, мм	200/300	300/400	300/400	400
Локальная неплоскостность (SFQR), мкм	0,18	0,13	0,10	0,07
Поверхностное загрязнение примесями металлов, ат/см^2	$2 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
Число посторонних частиц на поверхности	50	40	30	20
Размер посторонних частиц на поверхности, мкм	0,10	0,06	0,04	0,03

Для сравнения, на том же рисунке представлены различные варианты технологических схем, разработанных и уже опробованных в применении к пластинам диаметром 400 мм [10]. Характерными особенностями технологии изготовления пластин диаметром 300 и 400 мм являются использование проволочных станков резки и операции двухсторонней полировки, предшествующей операции односторонней полировки рабочей поверхности пластины. Зеркальная полировка обратной стороны пластины позволяет исключить образование в ней полос скольжения при проведении последующих высокотемпературных процессов, а также повысить локальную плоскостность.

Для повышения качества поверхности пластин больших диаметров после проволочной резки, увеличивают скорость подачи проволоки до 850...1000 м/мин и ее натяжение до 70 Н на струну, что, соответственно, в 2 и 3 раза выше, чем в традиционных станках проволочной резки. Новинкой также является использование водорастворимого охладителя на основе полипропиленгликоля с некоторыми добавками, который обеспечивает постоянную вязкость и сохранение высоких эксплуатационных качеств абразивной суспензии на протяжении всего процесса резки, длительность которой для кристаллов диаметром 400 мм достигает 25 ч. Повышению плоскостности отрезаемых пластин способствует контроль за толщиной слоя суспензии на поверхности режущей проволоки, что достигается оптимизацией скорости движения проволоки и ее натяжения, скорости подачи разрезаемого слитка, размера зерен абразива в суспензии, а также ее температуры и вязкости. В качестве абра-

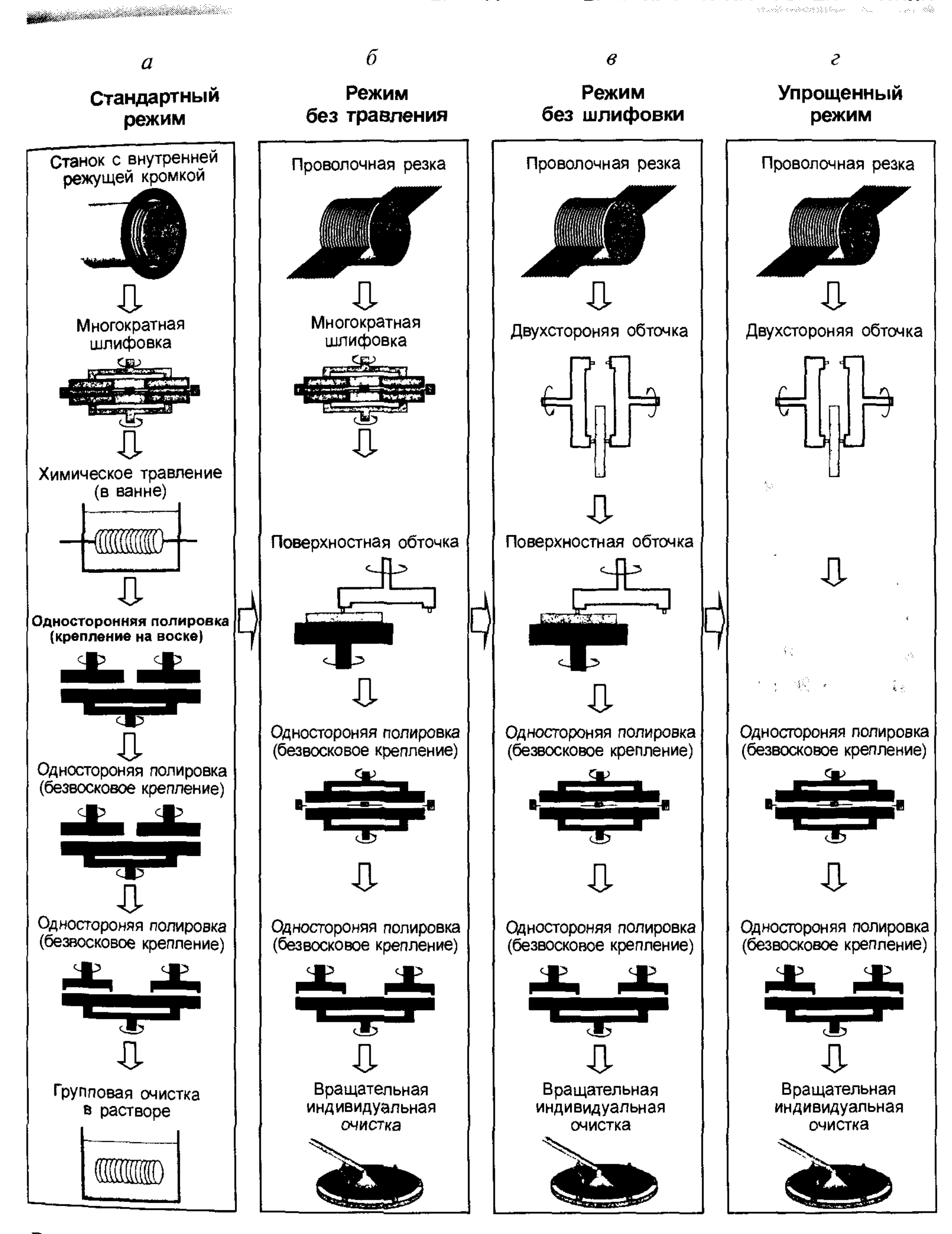


Рис. 2.1. Схемы последовательных операций, используемых в производстве пластин кремния диаметром 200 мм (*а*) и 400 мм (*б* — *г*)

зива используется обычно карбид кремния с размером зерна 2000 меш. Колебания температуры суспензии на протяжении всего процесса резки не превышают 0,8 °С, что позволяет резко уменьшить изгиб пластин. В результате даже на пластинах диаметром 400 мм после резки удается получать следующие показатели качества: общая неплоскостность (GBJR) – 17,4 мкм, изгиб – 21,0 мкм, шероховатость – 10,7 мкм. При этом толщина реза составляет 184 мкм.

С целью дальнейшего повышения плоскостности, пластины после проволочной резки проходят цикл многократной шлифовки или подвергаются операции двухсторонней прецизионной обточки на специальных шпиндельных обточных станках. Последняя операция обеспечивает получение пластин диаметром до 400 мм с общей неплоскостностью (GBJR) на уровне ниже 1 мкм. Последующая односторонняя поверхностная обточка позволяет довести этот показатель до 0,5...0,6 мкм, при этом уровень локальной неплоскостности составляет 0,10...0,17 мкм.

Далее следует операция двухсторонней полировки, которая ставит своей задачей дальнейшее повышение общей и локальной плоскостности обрабатываемых пластин. Для этих целей созданы прецизионные шлифовальные машины с нижними плитами, рассчитанными на пять однопластиночных носителей. Диаметр носителя для пластин диаметром 400 мм составляет 600 мм. Оптимизация температуры плит, величины зазора между верхней и нижней плитами, а также исключение крепления пластин с помощью воска, позволяют снизить общую неплоскостность пластин диаметром 400 мм до величины менее 0,6 мкм и достигнуть локальной неплоскостности (SFQR) менее 100 нм.

Окончательная доводка пластин до необходимой кондиции осуществляется на заключительных стадиях технологического процесса – финишной односторонней полировки и «вращательной» очистки рабочей поверхности (рис. 2.2). Для того, чтобы на заключительных стадиях процесса добиться максимального эффекта очистки, финишная односторонняя полировка выделена в отдельную операцию и технологически отделена от операции двухсторонней полировки. Полировальный станок для финишной обработки пластин размещается в специальном чистом помещении и сообщается с установкой влажной очистки поверхности посредством специальной жидкостной транспортирующей системы, предохраняющей поверхность пластины от высыхания и, соответственно, от формирования на ней статического заряда, затрудняющего очистку от мельчайших частиц. Основная задача финишной полировки – это дальнейшее снижение уровня микрошероховатостей. При этом одновременно решается

и задача уменьшения поверхностного рассеяния света, что позволяет повысить чувствительность оптических систем, используемых для контроля количества субмикронных частиц, присутствующих на рабочей поверхности пластин.

Присутствующие на поверхности пластин микрошероховатости делятся на две категории: так называемые «собственно микрошероховатости» с длиной волны меньше 100 мкм и «туман», к которому относят шероховатости с длиной волны от 10 нм до 1 мкм. Условия уменьшения уровня тех и других различны. Поэтому в полировальной машине для финишной полировки смонтированы соответственно две полировальные плиты. Первая – для «полуфинишной» полировки и снижения уровня микрошероховатостей, вторая – для уменьшения уровня «тумана». Кроме того, в машине предусмотрена третья полировальная плита, отделяемая от первых двух специальной атмосферой и сообщающаяся с ними через специальную жидкостную транспортную систему (см. рис. 2.2). Эта плита предназначена для механической очистки рабочей поверхности пластины с помощью распыляемой на нее озонированной воды. Этот процесс называют химико-механической полировкой САМС (Chemical Assisted Mechanical Cleaning). Для уменьшения уровня «тумана» в процессе соответствующей обработки используют специальные мягкие полирующие прокладки с пониженным модулем упругости и полироваль-

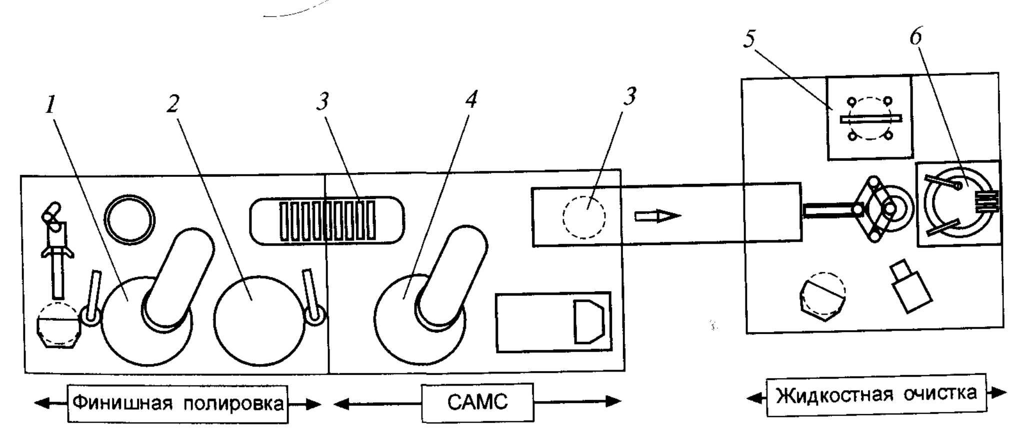


Рис. 2.2. Схема последовательных операций, используемых при финишной полировке и очистке рабочей поверхности пластин кремния большого диаметра [10]:
1 – предварительная финишная полировка; *2* – окончательная финишная полировка; *3* – транспортер с жидкостным затвором; *4* – химико-механическая очистка (САМС); *5* – жидкостная очистка вращающимися кистями; *6* – жидкостная вращательная очистка

ный раствор с очень малым размером зерна применяемого абразива. Каждая пластина на всех трех стадиях финишной полировки обрабатывается индивидуально.

При получении высококачественных пластин широко используются процессы жидкостной очистки. При этом большое внимание уделяется рациональному выбору очищающих сред. Для решения различных задач (удаление частиц, снижение уровня загрязнений металлическими примесями, удаление следов фоторезиста и т. д.) используются различные очищающие растворы (табл. 2.2). Практически все они дают те или иные нежелательные побочные эффекты, и ни один из них не обеспечивает очистку от всех возможных типов загрязнений. Поэтому на практике используются различные сочетания очищающих растворов. Наиболее распространен так называемый RCA-очищающий процесс, который состоит из двух этапов. На первом из них используется раствор SC-1, который обеспечивает эффективную очистку поверхности пластины от посторонних частиц и органических загрязнений, а на втором – раствор SC-2,

Таблица 2.2. **Традиционные очищающие растворы, используемые в полупроводниковом производстве**

Обозначения	Составляющие компоненты	Назначение	Механизм действия	Побочные эффекты
SPM	H_2SO_4/H_2O_2	Удаление органических загрязнений (напр. следов фоторезиста)	Окисление	Попадание частиц, осаждение сульфатов
HF-dip	HF/H_2O	Удаление оксидов, металлов из двуокиси кремния	Растворение двуокиси кремния	Попадание частиц, обратное осаждение благородных металлов
SC-1	$NH_4OH/H_2O_2/H_2O$	Удаление частиц неорганических загрязнений	Травление кремния, окисление	Повторное осаждение ионов металлов (напр. Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}), поверхностная шероховатость
SC-2	$HCl/H_2O_2/H_2O$	Удаление ионов металлов	Комплексо-образование, гидролиз	Попадание частиц (коррозия)

который удаляет с поверхности примеси металлов. Для достижения необходимого эффекта очистки, используемые реактивы (особенно для раствора SC-1) должны обладать очень высокой чистотой, что сильно удорожает процесс очистки. Кроме того, не исключена возможность случайных, перекрестных загрязнений очищающих растворов. В связи с этим ведутся интенсивные исследования по оптимизации процессов жидкостной очистки, в том числе с учетом необходимости повышения их технико-экономических показателей. В литературе описаны, по крайней мере, три возможности решения этой задачи: разбавление очищающих растворов SC-1 и SC-2 с переходом от смесей 1:1:5, например, к 1:4:20 или еще более разбавленным смесям, в том числе с полным удалением перекиси водорода из раствора SC-2; применение в качестве очищающих сред разбавленных кислотных растворов на основе разбавленной HF и озона, а также добавок разбавленной HCl; оптимизация состава щелочного раствора SC-1 путем добавки в него комплексообразующих агентов, исключающих осаждение металлических примесей на поверхности кремниевой пластины и позволяющих тем самым полностью исключить этап, связанный с использованием раствора SC-2. В качестве таких комплексообразующих агентов хорошо зарекомендовали себя хелаты [11].

В разработанных недавно весьма прогрессивных схемах очистки (см. рис. 2.2) предусмотрена индивидуальная обработка каждой пластины, сначала в жидкостном очистителе с вращающимися щетками, а затем в жидкостном очистителе с вращающимся и вибрирующим диском, на котором размещается очищаемая пластина, отмываемая с помощью специальных сопел активной водой. В качестве очищающих активных сред используют озонированную воду, электрически ионизированную (катодную) воду, а также разбавленную (0,5 %) плавиковую кислоту. Все операции осуществляются в особо чистых боксах, исключающих возможность загрязнений из окружающей среды. В результате удается получать пластины диаметром до 400 мм, характеризующиеся следующими показателями качества: уровень загрязнения поверхности металлическими примесями менее $5 \cdot 10^8$ ат/см^2, число частиц размером > 80 нм менее 60 на пластину диаметром 400 мм [10].

Работы по дальнейшему совершенствованию технологии получения высококачественных пластин кремния большого диаметра интенсивно продолжаются. При этом основное внимание уделяется созданию станков для прецизионной механической и химической обработки; программному обеспечению процессов, обеспечивающих осуществление

соответствующих технологических операций в автоматическом цикле; разработке экологически безопасных и эффективно очищающих сред, а также высокочувствительных методов контроля качества поверхности, в первую очередь, уровня загрязнений металлическими примесями и посторонними частицами субмикронных размеров; повышению технико-экономических показателей. При решении этих задач широко используются принципы международной кооперации с использованием возможностей передовых специализированных в соответствующих направлениях фирм и предприятий.

К сожалению, наличие высококачественных и очень чистых пластин не является еще полной гарантией создания высококачественных интегральных схем и дискретных приборов. Дело заключается в том, что в процессе формирования приборной композиции пластина подвергается достаточно длительным высокотемпературным воздействиям (операции окисления, диффузии легирующих примесей, термический отжиг и т. д.), и, несмотря на принимаемые беспрецедентные меры по обеспечению стерильности проводимых процессов (особо чистые рабочие помещения, микроклимат, спецодежда для рабочего персонала и т. д.), вероятность случайных дополнительных загрязнений нежелательными быстродиффундирующими примесями при выполнении соответствующих операций остается достаточно высокой. Для исключения попадания загрязняющих примесей в активную область приборной структуры широко используют процессы их геттерирования [12].

Смысл процесса геттерирования заключается в удалении загрязняющей примеси из активной области приборной композиции путем ее локализации в определенной фиксированной области пластины, где она не может повлиять на характеристики создаваемых приборов. В основе процессов геттерирования лежат фундаментальные физические процессы, связанные либо с контролируемым формированием центров гетерогенного зарождения преципитатов при распаде пересыщенного твердого раствора загрязняющей примеси, либо с формированием среды, обладающей повышенной (по сравнению с рабочей областью приборной структуры) растворимостью загрязняющей примеси.

В первом случае уровень загрязнений пластины должен быть достаточным для того, чтобы примесь при той или иной разумной температуре образовывала пересыщенный твердый раствор. Тогда в процессе охлаждения загрязненной пластины этот пересыщенный раствор быстро распадается с образованием преципитатов в области, где сформированы центры для их гетерогенного зарождения. В результате между рабочей

областью приборной структуры и геттерирующей областью возникает градиент концентрации растворенной загрязняющей примеси, которая диффундирует в геттерирующую среду, благодаря чему и достигается эффект очистки. Эффективность геттерирования в данном случае напрямую зависит от объемной концентрации создаваемых в геттерирующей среде центров гетерогенного зарождения преципитатов и диффузионной подвижности атомов загрязняющей примеси.

Во втором случае наблюдается сегрегационное перераспределение примеси между областями с разной ее эффективной растворимостью. Область с более высокой растворимостью выступает в роли стока для примесных атомов, располагающихся в области пониженной их растворимости. Движущей силой этого процесса является различие в величине электрохимического потенциала растворенной примеси между этими областями — при одной и той же концентрации растворенной примеси электрохимический потенциал ниже в области с большей растворимостью. Эффект сегрегации может быть обусловлен: различием в фазовом состоянии данного вещества, например, между кристаллом и расплавом в процессе выращивания кристалла; различием в природе контактирующих между собой материалов, например, на границе кремний — двуокись кремния; различием в уровне легирования различных областей пластины из-за влияния положения уровня Ферми на растворимость загрязняющих примесей или образования комплексов между атомами легирующей и загрязняющей примеси; различием в уровне механических напряжений между различными областями пластины, вызывающим увеличение или уменьшение локальной растворимости примеси. Преимуществом сегрегационной очистки является то, что в данном случае отсутствует необходимость в пересыщении соответствующего примесного твердого раствора.

Для каждого из рассмотренных вариантов геттерирования существует своя производственная ниша, определяющая целесообразность его применения. Для геттерирования с использованием сегрегационных эффектов это интервал температур, в котором загрязняющая примесь имеет достаточно высокую диффузионную подвижность, а эффект сегрегации максимален. Для «распадного» геттерирования — это интервал температур, в котором загрязняющая примесь может образовать пересыщенный твердый раствор и в то же время оставаться достаточно подвижной для того, чтобы продиффундировать к геттерирующим стокам и там преципитировать. В реальных процессах геттерирования возможно одновременное проявление как «распадных», так и сегрегационных эффектов.

Процессы геттерирования начали широко использоваться в технологии создания интегральных схем уже при работе с пластинами диаметром 75 мм. Пока толщина пластины оставалась сравнительно небольшой, наиболее удачной областью для формирования геттерирующей среды являлась обратная сторона пластины. В качестве геттерирующих сред использовались: нарушенные слои, создаваемые путем прецизионной механической обработки; имплантированные слои; слои, создаваемые диффузионным введением до высоких концентраций тех или иных легирующих примесей; пленки поликристаллического кремния и различных силикатов, осаждаемые на нерабочей поверхности пластины.

Одним из наиболее эффективных оказался метод создания нарушенных слоев путем механической обработки с последующим отжигом пластин при сравнительно невысоких температурах. В этом методе в результате шлифовки свободным абразивом в приповерхностной области пластины формируются регулярные микротрещины. Устья этих трещин являются областями концентрации упругих напряжений. В процессе последующего отжига пластин в атмосфере аргона при 750 °С в устьях трещин формируются дислокационные скопления, являющиеся результатом релаксации упругих напряжений и состоящие в основном из скользящих 60-градусных дислокаций. Одновременно в процессе отжига в местах генерации дислокаций происходит достаточно интенсивный локальный распад пересыщенного твердого раствора кислорода (содержание кислорода в образцах составляло $(7...9)\cdot 10^{17}$ $см^{-3}$) с образованием преципитатов двуокиси кремния и эмиссией ими межузельных атомов кремния в кристаллическую матрицу. Сток инжектируемых растущими преципитатами межузельных атомов на дислокации приводит к переползанию последних и формированию в приповерхностной области пластины характерных малоподвижных дислокационных сеток, являющихся эффективным геттером для загрязняющих быстродиффундирующих металлических примесей.

По мере увеличения диаметра пластин возрастает и их толщина, тем самым увеличивается диффузионный путь, который должны преодолеть атомы загрязняющих примесей, перемещаясь из активной области приборной структуры к геттеру. Соответственно, процесс геттерирования с размещением геттера на обратной стороне пластины становится все менее эффективным и требует все возрастающих энергетических и временных затрат. Необходимо найти возможность формирования геттера внутри пластины в непосредственной близости от области, где расположена сама приборная композиция. И такая возможность была найдена.

В качестве внутреннего геттера стали использовать дефектную среду, формируемую в объеме пластины в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода при ее многоступенчатой термообработке. Процесс внутреннего геттерирования был успешно опробован на пластинах диаметром 100 мм и в настоящее время широко используется при работе с пластинами еще бóльших диаметров.

В основе процесса формирования внутреннего геттера в пластинах кремния, вырезанных из выращиваемых по методу Чохральского монокристаллов, лежит хорошо контролируемый процесс распада пересыщенного твердого раствора кислорода. Исследованию закономерностей распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии посвящено большое количество работ [7, 13]. Как отмечалось, при распаде в пластине образуются кислородсодержащие преципитаты, инжектирующие в кристаллическую матрицу избыточные межузельные атомы кремния. В результате в пластине формируется достаточно сложная дефектная среда, характерные особенности которой определяются содержанием и характером распределения в исходном кристалле кислорода, условиями выращивания кристалла (скорости охлаждения в определенных интервалах температур, тип и концентрация собственных точечных дефектов), а также режимами термообработки самих пластин.

По нашим данным, процесс дефектообразования, сопровождающий распад, протекает по следующей схеме. На начальном этапе в кристаллической решетке формируются дисперсные преципитаты оксида кремния со сферическим полем деформации, затем образуются «мелкие» пластинчатые преципитаты с четкой кристаллографической огранкой. В дальнейшем в непосредственной близости от преципитатов начинается образование различного рода преципитатно-дислокационных скоплений и дефектов упаковки внедренного типа, в формировании которых активную роль играют инжектируемые преципитатами в матрицу кристалла межузельные атомы кремния. Конечными продуктами распада являются достаточно крупные оксидные преципитаты, полные дислокационные петли и дефекты упаковки внедренного типа. Все перечисленные типы дефектов были обнаружены при электронно-микроскопических (на просвет) исследованиях термообработанных пластин.

Как показали наши исследования, а также исследования, выполненные в [14], наибольшей эффективностью геттерирования быстродиффундирующих металлических примесей обладает дефектная среда, в которой превалируют преципитатно-дислокационные скопления и дефекты упаковки. Для обеспечения необходимого уровня геттерирования объем-

ная плотность геттерирующих центров должна быть не ниже $1 \cdot 10^9$ см$^{-3}$. При формировании внутреннего геттера используют многоступенчатую (трех- или четырехступенчатую) термообработку пластин в чистейших условиях. Типичная температурно-временная схема термообработки в случае четырехступенчатого процесса выглядит следующим образом: 1000 °С/15 мин + 650 °С/16 ч + 800 °С/4 ч + 1000 °С/4 ч. На первой высокотемпературной стадии происходит образование обедненного по кислороду (за счет диффузии на поверхность) приповерхностного слоя пластины и растворение в кристаллической решетке мелких «ростовых» кислородсодержащих преципитатов. В процессе последующей термообработки при 650 °С в гомогенизированной кристаллической матрице объема пластины происходит гомогенное зародышеобразование будущих оксидных преципитатов. При дальнейшей термообработке при 800 °С происходит рост образовавшихся ранее зародышей, сопровождающийся процессом коалесценции. Выжившие в процессе конкурентного роста наиболее «крупные» преципитаты увеличивают свои размеры до необходимых кондиций на заключительном этапе термообработки при 1000 °С. Все эти процессы протекают в объеме пластины. Обедненная по кислороду приповерхностная область пластины (где пересыщение отсутствует) остается при этом практически бездефектной и используется в дальнейшем для формирования в ней элементов интегральной схемы. Толщина этой приповерхностной области, в зависимости от конкретных режимов термообработки (в первую очередь используемой атмосферы), может составлять 30...50 мкм.

Описанная схема формирования внутреннего геттера основана на создании в приповерхностной области пластины слоя, обедненного кислородом до такой степени, что соответствующий твердый раствор перестает быть пересыщенным и обусловленное распадом дефектообразование в нем не происходит. При таком подходе возможность создания эффективно геттерирующей дефектной среды в объеме пластины в значительной степени зависит от тепловой предыстории исходного кристалла, содержания и характера распределения в нем кислорода, что существенно влияет на воспроизводимость получаемых результатов. Существует и другая возможность создания эффективного внутреннего геттера в пластинах, основанная на отмеченной выше существенной зависимости интенсивности распада пересыщенного твердого раствора кислорода от концентрации присутствующих в кристаллической решетке вакансий.

Как показано в работе [15], при концентрациях вакансий в кристалле, превышающих уровень ~10^{12} см$^{-3}$, наблюдается резкая активация

процесса распада твердого раствора кислорода. Создавая контролируемый профиль распределения вакансий по толщине термообрабатываемой пластины, легко можно контролировать эффективность распада пересыщенного твердого раствора кислорода со всеми вытекающими отсюда практическими последствиями. В частности, если концентрация вакансий в приповерхностной области пластины будет ниже критической величины (~10^{12} см$^{-3}$), то распад твердого раствора кислорода в этой области будет практически подавлен. При этом концентрация вакансий в объеме пластины должна существенно превышать критический уровень, что обеспечит интенсивный распад пересыщенного твердого раствора кислорода в этой области с образованием необходимого количества эффективно геттерирующих дефектных центров. Необходимый профиль распределения вакансий легко реализуется в процессе быстрого термического отжига пластины при температурах, превышающих 1175 °С. При последующей преципитатообразующей двухступенчатой термообработке (800 °С/4 ч + 1000 °С/16 ч) в объеме пластины образуется большое количество кислородсодержащих преципитатов, в то время как приповерхностная область пластины толщиной ~80 мкм остается практически бездефектной. Такой процесс формирования эффективного внутреннего геттера получил название MDZ-процесса (создание «магической» бездефектной зоны). Как показано в [16], этот процесс обладает целым рядом принципиальных преимуществ: обеспечивается прецизионный контроль объемной плотности кислородсодержащих преципитатов; обеспечивается строго контролируемая и воспроизводимая толщина бездефектной приповерхностной области на уровне ~80 мкм; результат слабо зависит от возможных колебаний содержания кислорода в пластине; результат не зависит от тепловой предыстории исходного кристалла; возможность использования такого рода пластин в различных схемах последующего изготовления приборных композиций. Кроме того, процесс обладает и неоспоримыми технико-экономическими преимуществами.

В связи с переходом микроэлектроники на субмикронный, а в ближайшем будущем и на нанометровый уровень изготовления приборных структур интенсивно исследуются и другие возможности создания эффективно геттерирующих сред в непосредственной близости от приборной композиции (на расстоянии единиц микрометров). Одна из них связана с созданием имплантированных слоев с рабочей стороны пластины [12]. При этом для имплантации используются ионы легких элементов (водород, гелий, бор, углерод, кремний и т. д.), чтобы исклю-

чить возможную аморфизацию в приповерхностной области пластины. Весьма перспективно использование в качестве среды для формирования элементов интегральной схемы тонких (микронных и субмикронных) эпитаксиальных слоев, наращиваемых на сильно легированные подложки. При оптимизации условий эпитаксиального наращивания такие слои обладают очень высоким структурным совершенством. Сильно же легированная подложка выполняет в данном случае роль эффективно геттерирующей среды.

В заключение следует отметить, что достаточно серьезной и пока до конца нерешенной проблемой в технологии геттерирования является обеспечение высокой стабильности используемого геттера в условиях многократных высокотемпературных воздействий. Другая проблема связана с тем, что современные приборы представляют собой весьма сложные и миниатюрные композиции, содержащие слои разного типа проводимости с разным уровнем легирования, напряженные слои, гетерограницы типа Si/SiO_2, имплантированные слои и т. д. В результате сам прибор становится достаточно эффективной геттерирующей средой. В этих условиях создание геттера, который бы позволил исключить попадание загрязняющей примеси в активную область приборной композиции, превращается в далеко непростую задачу.

Если исследования по геттерированию загрязняющих примесей из активных областей кремниевых приборных структур успешно ведутся уже на протяжении многих лет, то для других полупроводниковых материалов (за редким исключением) эти работы находятся практически на начальном этапе и нуждаются в серьезной интенсификации.

«Прямое» соединение монокристаллических пластин – новый перспективный метод формирования приборных структур

Основу большинства современных интегральных схем и дискретных приборов составляют многослойные полупроводниковые композиции (*p-n*, гомо- и гетеропереходные структуры, гетероструктуры типа полупроводник–диэлектрики т. д.), формируемые в процессах диффузионного легирования или ионной имплантации, а также эпитаксиального наращивания и термического окисления. Далеко не всегда используемые технологические процессы обеспечивают получение высококачественных приборных композиций, отвечающих требованиям современных производств, гарантирующих не только достижение необходимых рабочих характеристик, но и высокую экономическую эффективность и экологическую чистоту всего многоступенчатого производственного цикла.

С этой точки зрения несомненный интерес представляет новый метод формирования многослойных приборных композиций путем «прямого» соединения монокристаллических пластин. Несмотря на то, что идея метода была сформулирована еще в 1961 году, его широкое развитие началось лишь в конце 80-х – начале 90-х годов прошлого столетия, что было обусловлено, в первую очередь, достигнутыми к этому времени серьезными успехами в технологии получения высококачественных кремниевых пластин. Наличие высококачественных исходных пластин является одним из важнейших условий успешного использования этого метода для получения высококачественных приборных композиций. Вот почему к настоящему времени метод прямого соединения завоевал достаточно прочные позиции именно в кремниевом приборостроении: в технологии формирования структур кремния на диэлектрике, широко используемых для создания современных низковольтных и маломощных высокочастотных УСБИС; в технологии формирования разнообразных многослойных *p-n*-структур для «силовой» электроники. В обоих случаях метод доведен до уровня достаточно широкого промышленного использования [17, 18, 19].

В методе прямого соединения в качестве исходных используются полированные пластины, характеризующиеся малым изгибом, обладающие низкой общей и локальной неплоскостностью. Поверхность таких пластин должна быть чистой и обладать определенными физико-химическими свойствами. С целью выполнения последнего требования исходные пластины подвергаются «химической активации», путем специальной жидкостной обработки. Процесс прямого соединения является двухстадийным. На первой стадии, осуществляемой при комнатной температуре, производится квазиадгезионное соединение пластин путем приведения их поверхностей в непосредственный контакт (иногда при приложении небольшого внешнего сжимающего усилия). Затем следует стадия достаточно высокотемпературного отжига, в процессе которого формируется монолитная композиция. Необходимая толщина рабочих слоев достигается либо путем химико-механического полирования обратной стороны одной из соединенных пластин, либо с использованием так называемого «Smart-Cut» – процесса, когда в одну из пластин, в которой создается рабочий слой будущей приборной структуры, предварительно имплантируется водород, обеспечивающий отделение от нее очень тонкого рабочего слоя в процессе последующей термообработки уже соединенных пластин [20].

Если поверхности соединяемых кремниевых пластин покрыты тонким слоем «естественного» окисла, то они обладают гидрофильными свойствами. В этом случае на соединяемых поверхностях всегда присутствуют адсорбированные молекулы воды, и решающую роль в соединении приведенных в соприкосновение при комнатной температуре пластин играют водородные связи, образующиеся между адсорбированными на поверхностях водяными молекулами. При последующем высокотемпературном отжиге сформированные таким образом водяные кластеры распадаются, молекулы воды диффундируют по границе соединения на поверхность, оставляя достаточно прочные силаксановые связи Si–O–Si, обеспечивающие образование монолитной композиции.

Если поверхность исходной кремниевой пластины обработать в растворе плавиковой кислоты, то присутствующий на ней тонкий слой естественного окисла растворяется, и поверхность приобретает гидрофобные свойства. Для такой поверхности характерно наличие поверхностных связей Si–H, Si–H_2, Si–F. Связи Si–H и Si–H_2 слабо поляризованы. В отличие от них связи Si–F поляризованы достаточно сильно, имеют ионный характер и локализованы в основном на химически активных участках поверхности (ребра атомных ступеней, поверхностные дефекты). При приведении в контакт гидрофобных поверхностей прочное соединение между ними реализуется за счет образования связей типа Si–F, H–Si. При последующем высокотемпературном отжиге происходит десорбция водорода и фтора и их последующая диффузия вдоль границы соединения на поверхность. При этом связи Si–H и Si–F заменяются связями Si–Si. Так как связи Si–F достаточно прочны, то они могут частично сохраняться на границе соединения пластин даже после отжига при 1100 °С. Кроме того, при использовании растворов HF с концентрацией более 30 % на соединяемых поверхностях может происходить адсорбция молекул HF, которые препятствуют получению прочного сцепления.

Если величины изгиба и/или неплоскостности соединяемых пластин не превышают некоторых критических значений, то возникающие при приведении в контакт поверхностей пластин при комнатной температуре силы межатомного взаимодействия (и для гидрофильных, и для гидрофобных поверхностей) достаточны для того, чтобы обеспечить «стягивание» пластин и надежное их сцепление по всей площади соприкосновения. Однако при этом пластины упруго деформируются. В процессе последующего высокотемпературного отжига возникающие упругие напряжения могут релаксировать с образованием дислокационных скоплений в непосредственной близости от границы раздела. Чтобы исключить это крайне нежелательное явление, геометрия соединяемых пластин должна удовлетворять самым высоким требованиям. Особенно опасны в этом отношении локальные нарушения плоскостности, приводящие не только к возникновению в этих областях скоплений структурных дефектов, но и являющиеся одной из причин возникновения на поверхности раздела пластин локальных нарушений сплошности соединения, так называемых «пузырей». Достигнутый к настоящему времени уровень качества бездислокационных пластин кремния большого диаметра обеспечивает создание высококачественных многослойных приборных структур методом прямого соединения. Тем не менее, с целью полного исключения возможности генерации дислокаций в создаваемых прямым соединением многослойных структурах из-за возможных геометрических нарушений в исходных пластинах, целесообразно снижать температуру процесса на стадии отжига создаваемой композиции. Проведенные за последние годы исследования показывают, что достаточно прочное соединение пластин кремния удается обеспечивать уже при температурах отжига 200...400 °С.

Локальные нарушения сплошности соединения («пузыри») являются одним из наиболее распространенных видов дефектов в многослойных структурах, создаваемых методом прямого соединения. Помимо уже упомянутой выше локальной неплоскостности, источником пузырей могут быть мельчайшие частицы пыли и другие химические загрязнения, попадающие на поверхность пластин при осуществлении процессов их финишной обработки в недостаточно чистых условиях или с использованием недостаточно чистых химических реактивов. В случае соединения поверхностей, обладающих гидрофильными свойствами, дополнительным источником «пузырей» могут быть водяные кластеры, способные сохраняться на поверхности раздела до достаточно высоких температур. В этом плане более предпочтительны поверхности, обладающие гидрофобными или слабыми гидрофильными свойствами.

Для неразрушающего контроля сплошности соединения пластин используются методы рентгеновской топографии, ультразвуковой микроскопии и просвечивающей ИК-фотометрии. В последнем случае хорошо зарекомендовал себя метод лазерного сканирования, обеспечивающий определение не только формы и размеров пузырей, но и величины оптического зазора между поверхностями пластин. При использовании лазера с длиной волны излучения λ = 1,15 мкм, этим методом удается фиксировать наличие пузырей размером до 0,25...0,30 мкм. Использова-

ние неполяризованного излучения позволяет исключить влияние на получаемые результаты упругих напряжений, наличие которых в объеме соединенных пластин достаточно вероятно. Среди разрушающих методов контроля наибольшее распространение получил метод избирательного травления поперечных сечений составной структуры в водном растворе КОН, с последующим наблюдением картин травления в оптическом микроскопе достаточно высокого разрешения. При этом удается надежно фиксировать пузыри размером до 0,1...0,3 мкм.

Использование исходных пластин, обладающих низкими величинами общей и локальной неплоскостности, проведение подготовительных операций в особо чистых условиях с использованием чистых технологических газов и химических реактивов, а также оптимизация температурных режимов на стадии отжига соединенных при комнатной температуре пластин – все это в совокупности обеспечивает создание высококачественных многослойных приборных композиций, не содержащих пузырей.

Структурное совершенство поверхности раздела соединяемых пластин и прилежащих к ней областей играет очень важную роль, особенно при создании многослойных композиций для силовой электроники. При прямом соединении пластин одинаковой кристаллографической ориентации с разворотом одной поверхности относительно другой в плоскости контакта, не превышающим 0,5°, формируется композиция, которая практически является аналогом многослойной структуры, создаваемой методом эпитаксиального наращивания. Увеличение угла разворота до 45° приводит к формированию на границе соединения супертонкого нарушенного слоя. При соединении поверхности ориентации (111) с поверхностью ориентации (100) на границе раздела возможно образование очень тонкого (2...3 нм) аморфного слоя. Таким образом, получение структурно совершенной границы раздела требует строгого контроля взаимной ориентации соединяемых поверхностей.

Принципиально важно исключить возможность генерации дислокаций в области границы раздела соединяемых пластин. Как мы уже отмечали выше, одним из основных источников дислокаций в формируемой композиции является релаксация в процессе высокотемпературного отжига упругих напряжений, обусловленных нарушениями общей и локальной плоскостности исходных пластин. В данном случае гарантом получения структурно совершенных композиций является использование пластин с высокими геометрическими показателями их качества. При современном уровне развития технологии изготовления кремниевых пластин выполнение этого условия затруднений не вызывает.

При создании структур типа n-n^+, p-p^+, n-n^+-p^+ приходится использовать пластины, отличающиеся типом вводимых легирующих примесей и уровнем легирования. Это является причиной различия величин периодов кристаллической решетки соединяемых пластин и, как следствие, причиной возникновения напряжений несоответствия вблизи границы раздела. Если различие в уровнях легирования достаточно велико, а отжиг соединяемых пластин производится при достаточно высокой температуре, то возникающие напряжения несоответствия могут частично релаксировать с образованием вблизи границы соединения дислокаций несоответствия. Для устранения несоответствия периодов кристаллической решетки в данном случае в качестве сильнолегированных пластин целесообразно использовать сложнолегированные пластины. При этом в исходный монокристалл, в процессе его выращивания, наряду с основной легирующей примесью, в соответствующем количестве вводится вторая примесь, вызывающая противоположное по знаку изменение периода его кристаллической решетки. В качестве компенсирующих изменение периода решетки легирующих добавок, как правило, используют изовалентные примеси, обладающие достаточно высокой растворимостью в соответствующем полупроводниковом материале и практически не проявляющие в нем электрической активности. Для кремния такими примесями являются элементы IV группы Периодической системы. Например, при создании изопериодных композиций n-n^+ и p-p^+, легированных соответственно фосфором и бором, используется дополнительное легирование пластин германием. К уменьшению вероятности релаксации напряжений несоответствия с образованием дислокаций несоответствия приводит и снижение температуры отжига на втором этапе формирования монолитной композиции до 600...700 °С.

В случае, если отжиг соединенных пластин проводится при достаточно высоких температурах, когда пластичность соответствующего полупроводникового материала достаточно высока (для кремния это температуры выше 800 °С), заметную роль в генерации дислокаций в создаваемой композиции могут играть термические напряжения, обусловленные наличием перепадов температур по поверхности формируемой композиции. В связи с этим необходимо обеспечивать условия отжига, близкие к изотермическим.

К дополнительному дефектообразованию в области границы соединения поверхностей пластин, обладающих гидрофильными свойствами, может приводить обогащение этой области кислородом. Источником избыточного кислорода в данном случае является «запечатываемый»

очень тонкий слой естественного окисла на поверхности пластин, а также кислород в силаксановых связях. С помощью электронно-микроскопических исследований высокого разрешения на границах раздела в такого рода композициях иногда наблюдали даже образование очень тонкого (~2...3 нм) промежуточного окисного слоя состава SiO_x. В случае отсутствия этого слоя, на границе раздела присутствовали дисперсные (10...20 нм) кислородсодержащие преципитаты, обусловленные, скорее всего, распадом пересыщенного твердого раствора кислорода в процессе высокотемпературного отжига формируемой композиции. При соединении поверхностей, обладающих гидрофобными свойствами, обогащения границ раздела кислородом (а соответственно, и связанного с этим явлением дефектообразования) удается избежать. Путем оптимизации содержания кислорода в соединяемых пластинах, а также режимов высокотемпературного отжига удается исключить концентрацию кислорода на границе раздела и в случае соединения гидрофильных поверхностей.

Следует специально остановиться на использовании метода прямого соединения пластин для создания структур кремния на диэлектрике, которые исключительно актуальны. Это продиктовано, в первую очередь, такими преимуществами этих структур, как возможность существенного снижения паразитных емкостей, обеспечение надежной диэлектрической изоляции приборов в интегральной схеме, сравнительная простота управления токовыми режимами, возможность снижения рабочих напряжений и мощностей. Первоначально использование структур кремния на диэлектрике было ориентировано на создание высокотемпературных, радиационно-стойких ИС, обеспечивающих разработку электронной аппаратуры для аэрокосмической, автомобильной, атомной и оборонной промышленности. Однако наибольший интерес, особенно в последнее десятилетие, вызывают перспективы применения этих структур для создания низковольтных и маломощных, высокочастотных УСБИС, широко используемых в портативной электронной аппаратуре (сотовые телефоны, переносные миникомпьютеры и т. д.). Для создания таких УСБИС необходимы структуры, в которых как тонкий рабочий слой монокристаллического кремния, так и диэлектрический слой были бы практически бездефектны и ненапряжены, имели одинаковую толщину по всей площади структуры, а граница раздела между ними обладала низкой плотностью поверхностных состояний. Такие традиционные методы создания структур кремния на диэлектрике, как эпитаксиальное наращивание кремниевых слоев на сапфировые подложки или формирование диэлектрического слоя на основе поликристаллического кремния, не обеспечивают выполнение этих требований.

В применении к структурам кремния на диэлектрике метод прямого соединения реализуется в двух вариантах: соединение окисленных пластин с последующим утонением одной из них путем полировки ее обратной стороны (BESOI–процесс) и прямое соединение окисленной пластины с тонким слоем монокристаллического кремния, отделяемым от другой пластины с помощью ионной имплантации в нее водорода и последующей низкотемпературной термообработки (Smart-Cut–процесс). Особенно перспективен «Smart-Cut»–процесс, обеспечивающий возможность получения ультратонких, однородных по толщине высокосовершенных бездислокационных кремниевых рабочих слоев, без использования весьма трудоемких операций многоступенчатой полировки, в условиях многократного повторного использования одной и той же исходной пластины. Технологическая схема изготовления структур кремния на диэлектрике с использованием «Smart-Cut»–процесса представлена на рис. 2.3. Процесс отличается достаточной простотой, обеспечивает несомненные экологические преимущества и существенное сокра-

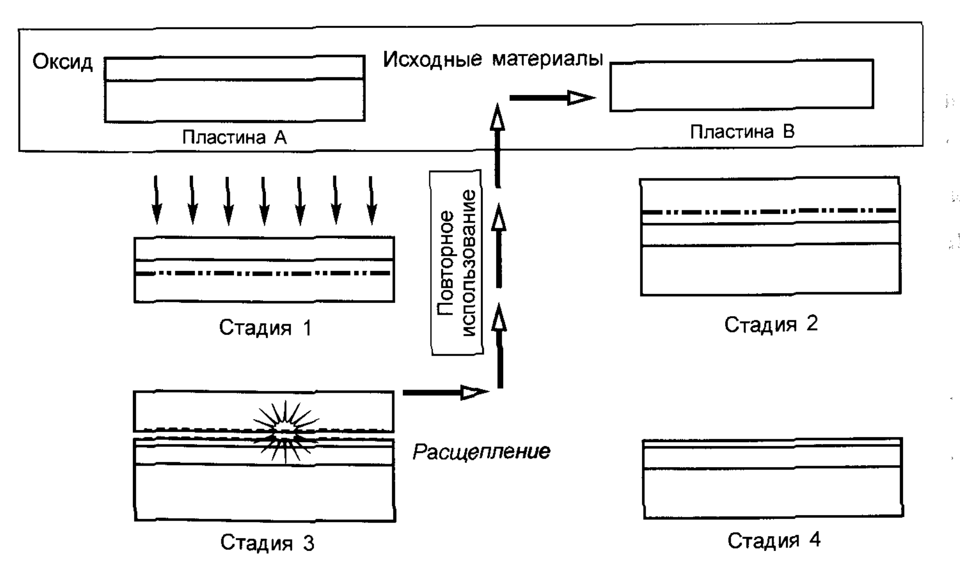


Рис. 2.3. Технологическая схема изготовления структур кремния на диэлектрике с использованием «Smart-Cut»–процесса:
стадия 1 – имплантация водорода в пластину *А*; стадия 2 – очистка и прямое соединение пластин *А* и *В*; стадия 3 – термообработка; стадия 4 – финишная полировка

щение энергетических затрат при одновременном высоком качестве создаваемых приборных композиций.

При создании структур кремния на диэлектрике путем прямого соединения пластин рассмотренные выше проблемы дефектообразования решаются существенно проще, чем в случае многослойных композиций с *p-n*-переходами для приборов силовой электроники. Обусловлено это, как минимум, двумя причинами. Слой двуокиси кремния обладает свойствами вязкого течения, поэтому релаксация упругих напряжений в таких гетерокомпозициях, как правило, не приводит к пластической деформации и генерации дислокаций в рабочем кремниевом слое. Кроме того, за счет диффузии кислорода из соединяемых кремниевых пластин в окисный слой в процессе высокотемпературного отжига, вблизи границ раздела в пластинах возникают достаточно протяженные, обедненные кислородом области, что исключает возможность образования в них кислородсодержащих преципитатов, обусловленных распадом пересыщенного твердого раствора кислорода.

Наличие на границах соединений (и в прилегающих к ним областях) пластин тех или иных дефектов может оказывать существенное влияние на электрофизические свойства многослойных композиций и рабочие характеристики создаваемых на их основе дискретных приборов и интегральных схем. С присутствием на границах соединения пластин тонких окисных слоев связано появление дополнительных потенциальных барьеров, существенно влияющих на характер прохождения тока в создаваемых *p-n*-структурах. Возможные загрязнения поверхности соединения пластин электрически активными примесями являются причиной появления в многослойных композициях паразитных *p-n*-переходов, а также ловушек для носителей заряда. Дисперсные кислородсодержащие преципитаты в значительной мере определяют генерационно-рекомбинационные характеристики высокоомных рабочих слоев в силовых приборах и приводят, например, к возрастанию величин остаточных токов в полевых транзисторах. С наличием в области границ раздела дислокаций связано существенное увеличение токов утечки в биполярных транзисторах. Такого рода примеры можно было бы продолжить, но уже и так ясно, что успех в широкомасштабном внедрении многослойных структур, создаваемых методом прямого соединения пластин, в кремниевую микроэлектронику и силовую технику напрямую связан с их качеством.

Показателем достигнутого к настоящему времени высокого качества приборных структур, созданных методом прямого соединения, является

то, что ведущие мировые производители приборов силовой электроники, и прежде всего, мощных полевых транзисторов, тиристоров, биполярных транзисторов с изолированным затвором (JGBT-приборов), сделали ставку на использование в качестве базовой именно технологии прямого соединения пластин. При этом речь идет о широком использовании в промышленном производстве исходных кремниевых пластин диаметром 200 мм. Аналогичная ситуация складывается и в производстве низковольтных и маломощных высокочастотных УСБИС на основе структур кремния на диэлектрике. Подтверждением этому является то, что по имеющимся прогнозам в 2000 г. предполагалось поставить на мировой рынок около 2 млн штук структур кремния на диэлектрике диаметром 200 мм (этой цифрой оценивалась реальная потребность в таких структурах). При этом 80 % от этого количества планировалось произвести методом прямого соединения пластин.

Очень большой интерес к кремниевым структурам, создаваемым этим методом, проявляет и современная сенсорная техника. Уже сегодня с использованием метода прямого соединения пластин создаются прецизионные датчики давления, способные работать до температуры 350 °C, микромеханические датчики и ряд других уникальных приборов.

Технология прямого соединения пластин открывает реальные возможности и для создания сложных приборных структур с участием других полупроводниковых материалов, в том числе на основе гетерокомпозиций, получение которых эпитаксиальными методами сталкивается с принципиальными затруднениями. Работы в этом направлении пока не получили широкого развития. Тем не менее, имеются сообщения об успешном использовании метода прямого соединения для получения гетероструктур GaAs/Si и InP/Si с низкой плотностью дислокаций в тонком слое полупроводникового соединения. Такие структуры были затем использованы в качестве подложек для создания более сложных гетерокомпозиций на основе соединений $A^{III}B^{V}$. Другим примером удачного использования метода является создание монолитной композиции, компонентами которой являлись гетероструктура AlGaAs/InGaAs/GaAs, полученная методом молекулярно-пучковой эпитаксии, и окисленная кремниевая пластина. Положительный результат был получен и при соединении кремниевых пластин с пластинами из синтетического кварца, а также при создании структур кремния на сапфире и алмазе. Даже эти первые результаты являются весьма впечатляющими и свидетельствуют о необходимости продолжения исследований в этом многообещающем направлении.

6*

Выращивание эпитаксиальных структур

Общие проблемы

С каждым годом процессы эпитаксиального наращивания в сочетании с ионной имплантацией и импульсным радиационным воздействием на материал играют все большую роль в формировании активных элементов сложнейших приборных структур. Особенно рельефно это проявляется в технологии широкой номенклатуры приборов, создаваемых на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и др. В применении к полупроводниковым соединениям именно эпитаксиальные процессы позволяют наиболее полно реализовать преимущества этих материалов, обеспечивая получение монокристаллических слоев со свойствами, которые, как правило, недостижимы при выращивании монокристаллов из расплава. Кроме того, в процессах эпитаксиального наращивания сравнительно просто решаются проблемы создания высококачественных многослойных гомо- и гетероэпитаксиальных структур разнообразной геометрии и состава.

Учитывая тенденции развития современной электронной техники, можно достаточно надежно прогнозировать, что в ближайшем будущем все большее значение будут приобретать многослойные гомо- и гетероэпитаксиальные композиции с постоянно уменьшающимися толщинами отдельных слоев, с резкими *p-n*-переходами и межфазными границами, с заданным (в ряде случаев достаточно сложным) профилем легирования. Например, в современных ультрасверхбольших интегральных схемах (УСБИС) размеры рабочих элементов давно уже вышли на субмикронный уровень, а толщины активных слоев в современных оптоэлектронных приборах (например, в лазерных структурах с квантовыми ямами) уменьшились до нанометровых значений. В этих условиях основной тенденцией в развитии технологии эпитаксиального наращивания должно стать дальнейшее существенное снижение рабочих температур и повышение стерильности осуществления ростового процесса.

Жидкофазовая эпитаксия сохранит, по-видимому, в ближайшем будущем свои позиции в технологии создания высокоэффективных дискретных и матричных оптоэлектронных приборов, а также при получении хорошо проводящих сильно легированных «контактных» слоев. Однако основную роль в создании современных приборных структур будут играть процессы эпитаксиального наращивания при кристаллизации из газовой фазы. Еще более широкое развитие должны получить методы газофазовой эпитаксии при пониженном давлении в рабочем реакторе с применением в качестве исходных продуктов легкодиссоциирующих соединений соответствующих элементов: SiH_4, Si_2H_6, SiH_2Cl_2, SiH_2F_2 – в случае эпитаксии кремния; разнообразных гидридов и металлоорганических соединений – в случае эпитаксиального наращивания слоев полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и др. На уровень широкого промышленного использования должны выйти методы молекулярно-ионно-пучковой эпитаксии, вакуумной химической и лазерной эпитаксии, атомно-слоевой эпитаксии, а также различные способы нетермической (оптической, плазменной, электронной и т. д.) стимуляции эпитаксиальных процессов.

Основное внимание в развитии этих технологий должно быть уделено изучению механизмов процессов, протекающих в газовой фазе у фронта кристаллизации, а также процессов, протекающих на ростовой поверхности. Необходимо также установить природу стимулирующих воздействий на процесс эпитаксиального роста и научиться управлять атомной структурой поверхности фронта кристаллизации. Все это должно обеспечить возможность воспроизводимого выращивания многослойных тонкопленочных структур широкого круга материалов с толщинами отдельных слоев на нанометровом уровне, с атомно гладкими и резкими (на уровне единичных моноатомных или мономолекулярных слоев) границами раздела. При этом максимального внимания заслуживают многослойные гетероэпитаксиальные композиции на основе твердых растворов Ge–Si, широкозонных нитридов элементов III группы, SiC и широкозонных соединений типа $A^{II}B^{VI}$.

Большое значение приобретает проблема получения гетероэпитаксиальных композиций разнообразных полупроводников с использованием в качестве подложек таких хорошо освоенных и сравнительно дешевых материалов, как монокристаллические кремний и германий. Особенно актуальна эта проблема для технологически сложных разлагающихся полупроводниковых соединений, для которых получение достаточно совершенных монокристаллов путем выращивания из расплава встречает принципиальные затруднения. Ее решение открывает путь к монолитной интеграции разнородных полупроводниковых материалов, что является новым шагом в развитии полупроводникового приборостроения. Однако при этом необходимо преодолеть ряд принципиальных трудностей в создании структурно совершенных гетерокомпозиций, обусловленных, прежде всего, существенными различиями в кристаллических решетках и физико-химической природе составляющих гетеропару материалов. Дальнейшее развитие таких гибких низкотемпературных технологических про-

цессов, как молекулярно-пучковая эпитаксия и эпитаксия с применением металлоорганических соединений, разработка и реализация принципов атомно-слоевой эпитаксии, умелое использование идеологии наращивания промежуточных буферных слоев в сочетании с различными вариантами термического отжига «in situ», активное использование различных вариантов локального эпитаксиального роста несомненно должны обеспечить серьезный прогресс в этом направлении. Современные достижения в получении эпитаксиальных слоев GaAs, GaAlAs, InP и других соединений $A^{III}B^{V}$ на кремниевых подложках, создание напряженных сверхрешеток на основе разнообразных комбинаций широкого круга полупроводниковых материалов являются ярким тому подтверждением.

Вполне реальными для широкого практического освоения в ближайшем будущем являются процессы получения высококачественных монокристаллических слоев кремния, арсенида галлия и других полупроводниковых материалов на изолирующих (в том числе некристаллических) подложках большой площади, а также процессы эпитаксиального выращивания многослойных гетерокомпозиций типа металл–диэлектрик–полупроводник. В последнем случае, помимо традиционных эпитаксиальных технологий, целесообразно использовать интенсивно разрабатываемые в последние годы процессы создания скрытых проводящих и диэлектрических слоев, путем высокодозовой ионной имплантации («ионного синтеза») и последующего термического отжига. Успешная реализация последних требует детального исследования закономерностей дефектообразования и механизма протекающих процессов на различных этапах «ионного синтеза» и последующей твердотельной эпитаксии. Пока такого рода исследования проводятся в основном в применении к кремнию. На очереди другие важнейшие полупроводниковые материалы.

Последние достижения в рассмотренных выше направлениях позволяют с оптимизмом оценивать перспективы создания трехмерных интегральных схем, при реализации которых будут умело сочетаться как традиционные для микроэлектроники подходы, так и последние технологические новинки интегральной оптики.

Успешное развитие методов молекулярно-пучковой эпитаксии и газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений привело к созданию, на основе широкого круга полупроводниковых материалов, многослойных гетероэпитаксиальных структур со сверхтонкими (на нанометровом уровне) слоями. Основные свойства таких структур определяются квантоворазмерными эффектами, и потому эти структуры получили название «квантоворазмерные». Хорошо известными

квантоворазмерными структурами являются гетероструктуры с «квантовыми ямами» и напряженные сверхрешетки. Несмотря на недостаточную изученность, такого рода структуры уже активно и весьма успешно используются в электронном приборостроении. Достаточно упомянуть низкопороговые инжекционные лазеры на основе гетероструктур с квантовыми ямами, высокочувствительные быстродействующие фотоприемники на напряженных сверхрешетках, СВЧ резонансно-туннельные диоды и транзисторы, СВЧ транзисторы на структурах с двумерным электронным газом в квантовой яме и т. д.

В последние годы ведутся работы по получению и исследованию свойств одномерных («квантовые нити») и нульмерных («квантовые точки») квантоворазмерных структур. Последние представляют особый интерес для электроники будущего. Для получения таких композиций успешно используется явление самоорганизации при формировании островков в процессе эпитаксиального выращивания рассогласованных по периоду решетки гетероструктур [21]. Положительные результаты дает применение оригинальных методов коллоидной химии [22], профилирование на атомном уровне рельефа ростовой поверхности, умелое использование явления расслаивания многокомпонентных твердых растворов непосредственно в процессе выращивания эпитаксиального слоя, прецизионное травление, прямое осаждение из газовой фазы «свободных» кластеров на соответствующую подложку, быстрый термический или фотонный отжиг тонких аморфных пленок, а также использование тонких биотехнологических процессов [23].

В данном случае речь идет о создании огромных ($10^3...10^5$ атомов), стабильных во времени молекул из обычных неорганических полупроводниковых материалов, размеры и характер распределения которых в будущей приборной структуре должны воспроизводиться с высокой точностью. Возникающие при этом принципиальные сложности вряд ли нуждаются в дополнительных комментариях. Однако успешное решение такого рода проблем – это прямой путь к созданию новых классов так называемых одноэлектронных и резонансно-туннельных приборов, а также уникальных по своим характеристикам инжекционных лазеров [24, 25].

В настоящее время еще трудно оценить все те перспективы, которые открывает перед полупроводниковой электроникой широкое использование квантоворазмерных структур. Несомненно одно – исследования в этой области закладывают основы принципиально нового подхода к созданию уникальных полупроводниковых сред с регулируемыми в широких пределах зонной структурой и энергетическим спектром носителей

заряда – кристаллоинженерии. Уже сегодня кристаллоинженерия активно вмешивается в конструирование на атомном уровне совершенно новых приборных композиций. В ближайшем будущем следует ожидать резкого прогресса в создании новых поколений приборов полупроводниковой электроники, в основе работы которых будут лежать разнообразные квантоворазмерные эффекты в разнообразных квантоворазмерных композициях. Например, уже активно обсуждаются возможности создания квантовых интегральных схем, основными элементами которых должны стать квантовые точки, квантовые проводники, квантовые ямы, транзисторные структуры на основе квантоворазмерных эффектов и устройств с управляемой интерференцией электронов [25].

Наряду с рассмотрением общих вопросов целесообразно кратко остановиться на конкретном положении дел в области эпитаксиальных технологий на примере кремния и наиболее важных полупроводниковых соединений.

Кремниевые эпитаксиальные структуры

Кремниевые эпитаксиальные структуры являются серьезной альтернативой полированным пластинам при изготовлении УСБИС уже хотя бы потому, что в эпитаксиальных слоях (в силу специфики условий их получения) практически полностью отсутствуют описанные выше ростовые микродефекты. Но основной причиной существенного усиления внимания к эпитаксиальным технологиям является переход микроэлектроники на субмикронный, а в ближайшем будущем и на нанометровый уровень при формировании приборных структур, а также реальные перспективы создания сверхбыстродействующих УСБИС на основе эпитаксиальных гетероструктур в системе Si – твердые растворы SiGe.

Основной тенденцией в развитии технологии традиционной кремниевой газофазовой эпитаксии становится дальнейшее существенное снижение рабочих температур. Успех в освоении низкотемпературных методов газофазовой эпитаксии во многом определяется достижениями в повышении стерильности технологического процесса, в первую очередь за счет создания вакуумплотного оборудования, обеспечивающего возможность устойчивой работы при пониженных давлениях в рабочем реакторе, и широкого использования радиационного обогрева. Важную роль играет переход к использованию новых, более легкодиссоциирующих газообразных источников кремния особой чистоты (SiH_4, Si_2H_6, SiH_2Cl_2, SiH_2F_2), а также применение нетермических (оптических, плазменных, электромагнитных и т. д.) методов стимуляции эпитаксиальных

процессов. Существенное внимание уделяется управлению механизмом роста эпитаксиального слоя на атомарном уровне, с целью обеспечения условий устойчивого слоевого роста. При этом речь идет о получении высококачественных тонкопленочных, бездислокационных эпитаксиальных композиций на подложках диаметром до 300...450 мм. Это требует разработки новых принципов подхода к осуществлению процессов эпитаксиального наращивания и создания соответствующего нового прецизионного, высокопроизводительного оборудования.

Яркой демонстрацией реализации такого рода тенденций является разработанная недавно технология выращивания эпитаксиальных кремниевых структур на подложках диаметром 400 мм [26]. В основу технологии положен процесс термического разложения силана, обеспечивающий высокие скорости роста при сравнительно низких температурах (850...950 °C). Использование низких рабочих температур облегчает решение задачи исключения образования в эпитаксиальных структурах полос скольжения и снижения уровня загрязнений металлическими примесями.

Важную роль в общей технологической цепочке играет процесс подготовки подложек, которые предварительно обрабатываются особо чистой озонированной водой и химически очищаются травлением в сильно разбавленной плавиковой кислоте. Подготовленная таким образом чистейшая поверхность покрывается тонким слоем окисла, путем обработки в особо чистой озонированной воде. Этот окисный слой играет защитную роль, предохраняя поверхность подложки от попадания на нее посторонних частиц. Все эти процессы осуществляются в чистых помещениях, а транспортировка подготовленных к эпитаксиальному процессу подложек осуществляется в специальных боксах, в атмосфере особо чистого азота.

После размещения в реакторе, подложки подвергаются кратковременному отжигу при 950 °C в атмосфере проточного особо чистого водорода для удаления защитного окисного слоя. Процесс эпитаксиального наращивания проводится при температурах 850...950 °C и рабочем давлении в реакторе 80...150 торр. Для исключения образования полос скольжения в эпитаксиальных структурах, имеющие достаточно большой вес подложки размещаются в реакторе вертикально и попарно в специальных подложкодержателях, снабженных кварцевыми пружинами, с интервалом 10 мм. Для обеспечения минимального перепада температур по поверхности подложки используются дисковые графитовые нагреватели в защитных кварцевых чехлах, располагающиеся в непосредственной близости от подложек. Рабочая парогазовая смесь подается в зазор

между попарно размещаемыми подложками с помощью специальных сопел. Все это позволяет получать эпитаксиальные структуры диаметром 400 мм, которые по своим рабочим характеристикам (однородность по толщине и удельному сопротивлению, структурное совершенство, содержание остаточных загрязняющих примесей) не уступают структурам меньших диаметров.

Наряду с совершенствованием традиционных эпитаксиальных процессов все более прочные позиции в технологии создания кремниевых тонкопленочных эпитаксиальных структур завоевывает метод молекулярно-пучковой эпитаксии. Развитие метода идет не только по пути создания ультратонких многослойных гомо- и гетероэпитаксиальных структур на подложках большой площади, но и синтеза в едином технологическом цикле эпитаксиальных МДП-композиций, в том числе с использованием различных вариантов локальной эпитаксии. Создаваемая для этого аппаратура обеспечивает сочетание в едином технологическом цикле процесса эпитаксиального наращивания с процессами ионной имплантации в синтезируемый слой необходимых примесей, а также его лазерной или электронно-лучевой обработки, или быстрого термического отжига. Все это существенно расширяет возможности молекулярно-пучковой эпитаксии. Быстрыми темпами развивается также высоковакуумная химическая эпитаксия.

Эпитаксиальные технологии открывают дорогу для широкого внедрения в кремниевую микроэлектронику гетероструктур на основе твердых растворов SiGe. Такие гетероструктуры обеспечивают принципиально новые возможности для создания сверхбыстродействующих транзисторов на основе гетеропереходов SiGe/Si. Широкие возможности вариации зонной структуры в многослойных гетероэпитаксиальных композициях позволяют резко увеличивать эффективность инжекции, дрейфовую скорость и пространственное ограничение носителей тока в транзисторных структурах. При этом технология изготовления гетероэпитаксиальных структур SiGe/Si хорошо вписывается в базовые кремниевые эпитаксиальные технологические процессы, высокий уровень развития которых позволяет достаточно воспроизводимо получать гетерокомпозиции нанометровых размеров и создавать квантоворазмерные структуры типа структур с квантовыми ямами и напряженными сверхрешетками, в том числе гетероструктуры с двумерным электронным газом.

В результате уже сегодня стали реальностью гетеропереходные биполярные и полевые транзисторы с нанометровыми рабочими слоями на частоты ~ 200 ГГц с очень хорошими шумовыми характеристиками (и

это далеко не предел для гетеропереходных приборов). Эти результаты существенно выше достигнутых на традиционных Si-МОС или Si-СМОС структурах. Переход к созданию УСБИС на основе гетеропереходных транзисторов, взамен традиционных кремниевых приборных структур, позволяет добиваться аналогичных результатов при существенно больших топологических размерах рабочих элементов (250 нм вместо 130 нм или 130 нм вместо 70 нм), а при одинаковых топологических размерах – обеспечивать гораздо более высокие частотные характеристики, меньшие времена задержки и уровни шумов [27]. Все это сулит большие научно-технические и экономические выгоды. Серьезные новые перспективы открываются и при использовании многослойных, квантоворазмерных гетероструктур SiGe/Si для создания быстродействующих высокочувствительных фотоприемников ИК-диапазона.

Для получения тонкопленочных гетероэпитаксиальных структур твердых растворов SiGe успешно используют традиционную газофазную гидридную эпитаксию, а также методы молекулярно-пучковой и высоковакуумной химической эпитаксии при температурах 750...800 °С. Основной проблемой в получении высококачественных гетероструктур является необходимость резкого снижения плотности дислокаций в рабочих слоях приборных композиций и устранения шероховатостей гетерограниц, вызывающих дополнительное рассеяние носителей тока.

Рассогласование периодов кристаллических решеток Si и Ge составляет ~ 4 %. Это является причиной появления в эпитаксиальных гетерокомпозициях в процессе их выращивания достаточно больших напряжений несоответствия. По мере увеличения толщины эпитаксиального слоя наблюдается частичная (или полная) релаксация этих напряжений. Релаксация может происходить либо за счет образования характерных шероховатостей на поверхности растущего слоя, либо за счет генерации в нем дислокаций несоответствия, либо путем одновременного действия обоих этих механизмов. Величины критических толщин слоев образования дислокаций несоответствия в эпитаксиальных гетероструктурах SiGe/Si очень малы. Например, при выращивании на Si-подложках эпитаксиальных слоев состава $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ эта величина равна ~ 100 Å. В случае полной релаксации напряжений несоответствия величина плотности наклонных дислокаций в таких слоях находится на уровне $10^{10}...10^{11}$ см$^{-2}$, что исключает возможность их использования в приборах. Для создания высококачественных транзисторов плотность дислокаций в активной области эпитаксиальной приборной композиции не должна превышать $10^4...10^5$ см$^{-2}$.

Для получения гетерокомпозиций с низкой плотностью дислокаций используют технику наращивания промежуточных (буферных) слоев между подложкой и рабочими слоями будущей приборной структуры. В качестве буфера используют слои твердого раствора с постепенно увеличивающейся до заданной величины концентрацией германия, а также слои твердого раствора, выращенные при более низких, чем рабочие слои, температурах (обычно ~ 550 °С). Такие «низкотемпературные» слои содержат в повышенных концентрациях кластеры точечных дефектов, являющиеся эффективными центрами гетерогенного зарождения в них дислокаций, что способствует релаксации напряжений несоответствия в выращиваемой гетерокомпозиции. Хорошие результаты дает использование в качестве подложек структур кремния на диэлектрике с очень тонким (нанометровых толщин) слоем бездислокационного монокристаллического кремния на поверхности оксида. Такие структуры в настоящее время успешно создаются методом прямого термокомпрессионного соединения пластин. В данном случае тонкий слой кремния на поверхности диэлектрика играет роль эластичной подложки, аккумулирующей значительную долю напряжений несоответствия в процессе наращивания гетероэпитаксиальной композиции. Одновременно со снижением плотности дислокаций все эти приемы успешно решают и проблему шероховатости гетерограниц. Успешное освоение методов получения гетероструктур SiGe/Si с низкой плотностью дислокаций и планарными гетерограницами позволяет реально оценивать перспективы их широкого использования в большой микроэлектронике уже в самое ближайшее время.

По мере увеличения плотности упаковки рабочих элементов УСБИС обостряются проблемы, связанные с отводом выделяющейся в процессе работы электронной аппаратуры тепловой энергии. Ограниченная теплопроводность обычного кремния становится серьезным препятствием на пути дальнейшей микроминиатюризации и повышения рабочих частот. Как показали исследования последних лет, определенным выходом из создавшегося положения может явиться использование для изготовления УСБИС моноизотопного ^{28}Si. Удаление из особо чистого кремния сопутствующих изотопов ^{29}Si и ^{30}Si позволяет существенно уменьшить рассеяние фононов и электронов в таком материале и тем самым повысить его теплопроводность при комнатной температуре на 60 % (на 40 % при 100 °С) по сравнению с обычным кремнием. При современном уровне развития техники разделения изотопов получение моноизотопного кремния особых затруднений не вызывает. В настоящее время уже начат промышленный выпуск эпитаксиальных структур ^{28}Si диаметром до 200 мм. Ожидается, что в ближайшие годы станут доступны и пластины моноизотопного кремния. Предварительные оценки показывают, что использование эпитаксиальных структур и пластин ^{28}Si в технологии УСБИС новых поколений сулит значительные технико-экономические выгоды.

Эпитаксиальные структуры полупроводниковых соединений

В обширной группе полупроводниковых соединений лидирующее положение занимают эпитаксиальные структуры GaAs, InP, а также различные гетерокомпозиции с участием тройных и четверных твердых растворов на их основе. С каждым годом растет интерес к эпитаксиальным гетерокомпозициям узкозонных соединений $A^{III}B^{V}$ и их твердых растворов, а также широкозонных нитридов элементов III группы Периодической системы (полупроводниковые соединения в системе Al–Ga–In–N) и карбида кремния. Достаточно широким фронтом ведутся работы по получению и исследованию свойств гомо- и гетероэпитаксиальных структур на основе узкозонных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, а также широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$.

Тенденция перехода на использование многослойных тонкопленочных композиций, в том числе квантоворазмерных структур, в данном случае проявляется еще более рельефно по сравнению с кремнием. В связи с этим является первоочередной задача разработки и освоения низкотемпературных эпитаксиальных процессов. Используемые при этом принципиальные подходы аналогичны для кремния. Учитывая многообразие представляющих непосредственный практический интерес объектов, упор делается на разработку достаточно универсальных базовых технологических процессов и ростового оборудования, которые могли бы быть достаточно несложно трансформированы с учетом индивидуальных особенностей той или иной группы материалов. Такими базовыми процессами являются газофазная эпитаксия с использованием в качестве исходных материалов летучих металлоорганических соединений и гидридов соответствующих элементов (МОС-гидридная эпитаксия), а также молекулярно-пучковая эпитаксия. Оба эти технологических процесса доведены до уровня достаточно широкого промышленного использования.

В настоящее время успешно решаются задачи создания высокопроизводительных технологических процессов и оборудования для получения гомо- и гетероэпитаксиальных структур (в том числе и многослойных) на подложках большой площади. В частности, речь идет о создании прецизионной автоматизированной ростовой аппаратуры для

получения структур GaAs, InP и твердых растворов на их основе на подложках диаметром до 100...150 мм, а в случае структур менее освоенных материалов – на подложках диаметром 50...75 мм.

Успешно решается и проблема получения достаточно совершенных гетероэпитаксиальных композиций соединений $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$ на кремниевых и германиевых подложках большой площади, а также на подложках хорошо освоенных и сравнительно дешевых монокристаллов других «инородных» полупроводников. При этом широко используются уже рассмотренные выше методы создания промежуточных буферных слоев, позволяющие сгладить катастрофические последствия различий периодов кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения элементов гетеропары. Особенно показательны в этом отношении гетероструктуры GaAS/Si для полевых транзисторов и СВЧ интегральных схем и гетероструктуры GaAs/GaAlAs/Ge для «космических» солнечных батарей, где плотность дислокаций в рабочих слоях приборных композиций снижена до уровня $10^4...10^5$ см$^{-2}$ (в первом случае) и до 10^3 см$^{-3}$ (во втором случае), что вполне достаточно для создания приборов с высокими рабочими характеристиками.

Последнее десятилетие отмечено серьезными достижениями в технологии создания эпитаксиальных гетероструктур на основе нитрида галлия и других нитридов элементов III группы. Несмотря на очевидные трудности, связанные с отсутствием решеточно согласованных подложек (в качестве подложек в основном используют пластины сапфира), интенсивное развитие получили процессы выращивания гетероэпитаксиальных структур методами МОС-гидридной, хлоридно-гидридной и молекулярно-пучковой эпитаксии, а также создание специализированного прецизионного ростового оборудования [28]. И хотя стуктурное совершенство получаемых гетерокомпозиций еще недостаточно, сегодня мы являемся свидетелями впечатляющих достижений в разработке и реализации важнейших новых полупроводниковых приборов на их основе. Уже налажен коммерческий выпуск инжекционных голубых лазеров непрерывного действия для систем записи и считывания информации, а также высокоэффективных светодиодов для полноцветной световой индикации и бытового освещения. Начинается производство высокотемпературных СВЧ-транзисторов и силовых выпрямителей. В целом элементная база твердотельной электроники на основе нитридов развивается исключительно высокими темпами, а выращивание эпитаксиальных структур этих материалов превращается в достаточно крупномасштабное производство. Значительный прогресс достигнут в последние годы и в технологии выращивания пленок SiC, в том числе и на кремниевых подложках. Все это в сочетании с последними достижениями в технологии получения тонкопленочных алмазных структур позволяет с оптимизмом оценивать перспективы быстрого развития высокотемпературной СВЧ-электроники, а также высокотемпературной силовой электроники. Ожидаются и серьезные изменения в технике бытового освещения. Замена традиционных ламп накаливания высокоэффективными и малогабаритными светодиодными источниками излучения на основе широкозонных полупроводников (прежде всего нитридов элементов III группы) сулит огромные экономические выгоды и существенное сокращение энергозатрат.

Если для кремния задача получения особо чистых исходных летучих соединений для осуществления эпитаксиальных процессов решается достаточно успешно, то для большинства полупроводниковых соединений еще много нерешенных проблем, прежде всего в применении к металлоорганическим соединениям, необходимая номенклатура которых расширяется с каждым годом. В силу существенно большей сложности, менее изученными (чем для кремния) остаются пока для большинства соединений физико-химические процессы в газовой фазе у фронта кристаллизации, а также процессы, протекающие на ростовой поверхности. Это в значительной степени тормозит разработку эффективных методов управления свойствами эпитаксиальных слоев, обусловленными наличием в них собственных точечных дефектов. В меньших масштабах используются методы математического и физического моделирования при исследовании процессов тепломассопереноса в рабочем эпитаксиальном реакторе, а также элементарных процессов кристаллизации и дефектообразования при эпитаксиальном росте. И тем не менее, в настоящее время высококачественные эпитаксиальные структуры важнейших полупроводниковых соединений производятся уже в достаточно широких промышленных масштабах.

Материаловедческие проблемы кремниевой оптоэлектроники

Увеличение плотности упаковки рабочих элементов по мере совершенствования УСБИС приводит к резкому возрастанию протяженности и усложнению архитектуры традиционных проволочных межсоединений, которые превращаются в одно из основных препятствий на пути дальнейшего повышения быстродействия УСБИС, а их изготовление становится все более дорогостоящей операцией, оказывающей су-

щественное влияние на стоимость интегральной схемы. В этих условиях особую актуальность приобретает проблема поиска новых принципов осуществления связи как между отдельными элементами УСБИС и чипами, так и между различными функциональными узлами сложной электронной аппаратуры. Сегодня, когда осуществляется переход к широкомасштабной компьютеризации и созданию глобальных систем связи и информатизации, эта проблема приобретает исключительную остроту.

Заманчивой альтернативой традиционным межсоединениям являются оптоэлектронные системы, обеспечивающие возможность генерации, модуляции, усиления, передачи, а также детектирования световых сигналов. Потенциальные возможности таких систем трудно переоценить. Элементарная ячейка монолитного оптоэлектронного устройства представляет собой результат интегрирования, в пределах одной пластины источника излучения, волновода и фотоприемника. Необходимым условием успешного использования оптоэлектронных устройств является их хорошее геометрическое и функциональное совмещение с элементами УСБИС. При этом технология их изготовления должна хорошо совмещаться с технологией изготовления самой интегральной схемы и необходимо максимально использовать хорошо отработанные процессы и оборудование кремниевых приборных производств [29].

Основной проблемой кремниевой оптоэлектроники является проблема создания эффективного источника излучения, роль которого выполняет светодиод или лазер. Кремний является непрямозонным полупроводником, и эффективность межзонной излучательной рекомбинации в нем очень низка. Определенным выходом из этого положения является легирование кремния эрбием, примесью, которая формирует в кристаллической решетке эффективные центры излучательной рекомбинации с участием 4f электронов примесного атома. В процессе такой рекомбинации генерируется излучение с длиной волны 1,54 мкм, для которого сам кремний практически прозрачен и которое также соответствует окну максимальной прозрачности оптических волноводов из кварцевого стекла. К сожалению, растворимость Er в Si составляет всего $\sim 10^{16}$ см$^{-3}$ (при 1300 °С). Этого явно недостаточно для получения интенсивного излучения. Для увеличения содержания Er в кристаллической решетке используют неравновесные методы получения сильнолегированных кремниевых слоев — ионную имплантацию, молекулярно-лучевую эпитаксию, ионно-лучевое напыление и др. Увеличению содержания Er в слое способствует и дополнительное его легирование кислородом или фтором, с которыми эрбий образует достаточно стабильные комплексы. На сегодняшний день наилучшие результаты достигнуты при использовании метода ионной имплантации [30]. Процесс осуществляется в следующей последовательности. Сначала в кремниевую подложку имплантируют совместно ионы эрбия и кислорода в соотношении 1:10. Затем осуществляется рекристаллизация полученного при имплантации аморфизованного слоя путем термообработки при 620 °С в течение 3 ч. Заключительной операцией является быстрый термический отжиг рекристаллизованного слоя при 900 °С в течение 30 с, в процессе которого происходит аннигиляция в нем остаточных дефектов. В результате удается получать достаточно структурно совершенные монокристаллические слои с концентрацией Er до $\sim 10^{20}$ см$^{-3}$. Ожидается, что такой прорыв в увеличении уровня легирования позволит уже в самое ближайшее время на основе Si(Er) изготовить светоизлучающие диоды с квантовой эффективностью излучения при комнатной температуре на уровне 1 % и с приемлемыми для целей интеграции частотными характеристиками. С умеренным оптимизмом оцениваются и перспективы создания лазеров на основе монокристаллического кремния, легированного Er, а также на основе гетероструктур твердых растворов SiGe(Er).

Обнадеживающие результаты получены и для структур на основе легированного эрбием аморфного гидрированного кремния — α-Si:H(Er). В частности, в традиционных *p-i-n*-структурах на основе этого материала при прямом включении наблюдалась достаточно эффективная электролюминесценция при комнатной температуре. Аналогичные результаты получены и для гетероструктур типа Me/α-Si:H(Er)/μc-Si/Me (здесь μc-Si — микрокристаллический кремний). При дальнейшей оптимизации такого рода структур можно с достаточным оптимизмом оценивать возможность создания на их основе эффективных излучающих структур с токовой накачкой [31].

Другим многообещающим направлением создания эффективных излучателей является наращивание на кремниевые подложки гетероэпитаксиальных структур прямозонных соединений $A^{III}B^{V}$ (GaAs, InGaP и др.). Так же, как и в случае гетероструктур SiGe/Si, использование техники формирования промежуточных буферных слоев в виде напряженных сверхрешеток, композиций с градиентом состава по толщине или слоев, выращиваемых при сравнительно низких температурах, в сочетании с многократными промежуточными термообработками позволяет, например, получать на подложках кремния эпитаксиальные слои GaAs с плотностью дислокаций $N_д \approx 10^5$ см$^{-2}$. Этого еще недостаточно для создания эффективно работающих при комнатной температуре лазеров, но впол-

7 — 6928

не приемлемо для формирования светодиодных структур. Дальнейшие перспективы снижения плотности дислокаций в такого рода гетерокомпозициях связаны с эпитаксиальным выращиванием на профилированных подложках (меза-структуры, пористые пластины), а также с использованием метода прямого соединения пластин.

В последнее время активно исследуется возможность создания эффективных излучающих устройств на основе гетероструктур SiGe/Si, содержащих достаточно регулярные сетки дислокаций несоответствия, которые эффективно захватывают неравновесные носители заряда и экситоны за счет создаваемых вокруг них достаточно дальнодействующих полей упругих напряжений. Наблюдаемая при этом локализация носителей способствует появлению так называемой «дислокационной» люминесценции, в частности на длине волны ~1,53 мкм. Природа этого явления еще далеко не ясна. Но достаточно надежно установлено, что дислокационная люминесценция возникает в сетке дислокаций несоответствия, имеющей достаточно большое количество пересечений дислокаций из разных плоскостей скольжения. Интенсивность дислокационной люминесценции растет с увеличением плотности дислокаций $N_д$ и значительно превышает интенсивность экситонной люминесценции при $N_д > 10^6$ см$^{-2}$. Дислокационная люминесценция характеризуется малым временем жизни, что является весьма важной характеристикой для изготовления оптоэлектронных приборов [32].

В последние годы интенсивно развиваются исследования по созданию излучающих структур на основе эпитаксиальных слоев полупроводникового дисилицида железа – β-$FeSi_2$, являющегося прямозонным материалом с шириной оптической щели около 0,8 эВ, соответствующей длине волны 1,5 мкм. Основными методами создания таких структур являются молекулярно-пучковая эпитаксия и ионная имплантация в сочетании с различными термообработками. На основе этих структур уже созданы первые светодиоды, работающие при комнатной температуре [33].

Перспективными материалами для создания излучателей также являются: наращиваемые на кремниевые подложки эпитаксиальные слои твердых растворов элементов IV группы, типа $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$, $Si_{1-y}C_y$, Sn_xGe_{1-x}, для некоторых из которых реальны композиции, обладающие прямозонной структурой; квантоворазмерные композиции на основе кремния (сверхрешетки с множественными квантовыми ямами в системе SiGe/Si); квантовые нити и квантовые точки, формируемые в кремниевой матрице на основе прямозонных полупроводников; кремниевые нанокристаллы. Исследования по новым твердым растворам элементов

IV группы и кремниевым квантоворазмерным излучающим структурам находятся практически на начальном этапе. Существенно более продвинуты работы по нанокристаллам, в первую очередь, за счет огромного интереса, проявленного к структурам на основе пористого кремния.

Структуры пористого Si обычно получают путем традиционного электрохимического травления монокристаллических пластин. В процессе такого травления формируется текстура из тонких монокристаллических нитей, разделенных порами. Когда диаметр нитей выходит на квантоворазмерный (нанометровый) уровень, такого рода пористая матрица приобретает способность генерировать излучение в видимой области спектра. На сегодняшний день природа наблюдаемой люминесценции еще до конца не ясна, хотя достаточно очевидно, что в ее основе лежат квантоворазмерные эффекты. Не совсем понятна природа и многих других явлений, наблюдаемых в пористом кремнии при прохождении через него электрического тока или при его оптическом возбуждении. Оставляют желать лучшего и воспроизводимость получаемых при электрохимическом травлении нитевидных структур (диаметра нитей), а также их деградационные характеристики.

Тем не менее, на сегодняшний день в светодиодах на основе пористого кремния достигнут уровень квантовой эффективности более 1 % в условиях их стабильной работы в течение более 1000 часов [34]. Этого еще недостаточно для решения проблемы создания надежных оптических межсоединений. Однако такие светодиоды вполне пригодны для ряда специальных применений, таких, например, как микродисплейные устройства высокого разрешения. В данном случае светодиоды используются в качестве светоизлучающих пикселей, что позволяет повысить разрешение микродисплейных устройств и упростить их конструкцию за счет интеграции схем управления и светоизлучающей матрицы в пределах одного кремниевого чипа. Все это дает значительные экономические выгоды. Кроме того, в последние годы на основе структур пористого кремния созданы весьма чувствительные фотоприемники.

За последние годы разработаны новые методы получения нанокристаллов кремния с достаточно воспроизводимыми размерами – путем электроискровой обработки, селективного травления в сочетании с фотолитографией, прямого химического синтеза, ионной имплантации ионов кремния в пленки SiO_2 с последующим формированием нанокристаллов в процессе распада образующихся при этом пересыщенных твердых растворов и др. Предполагалось, что при достижении определенных размеров нанокристаллы будут приобретать прямозонную структуру, но при

7*

размерах более 20 Å нанокристаллы все еще остаются непрямозонным полупроводником со всеми вытекающими отсюда нежелательными последствиями. Тем не менее интерес к нанокристаллам Si не ослабевает. Если удастся решить проблему надежной пассивации поверхности нанокристаллов, то можно рассчитывать на создание на их основе светоизлучающих диодов с внешней квантовой эффективностью ~ 1 %. Такие излучатели несомненно будут представлять практический интерес.

Что касается волноводов, то здесь отлично себя зарекомендовали структуры Si/SiO_2, имеющие разницу в величинах коэффициентов преломления составляющих компонентов, $\Delta n = 2$, что обеспечивает условия надежного оптического ограничения. В таком волноводе свет распространяется по тонкому слою монокристаллического кремния, который прозрачен для излучения с длиной волны $\lambda = 1{,}3...1{,}55$ мкм. Для изготовления волноводной композиции используется метод прямого соединения пластин в сочетании со «Smart-Cut»–процессом. Данная волноводная структура обеспечивает надежную связь (с минимальными оптическими потерями) с излучателем и фотоприемником и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к микроволноводным композициям для монолитных оптоэлектронных устройств [29].

Наиболее приемлемыми материалами для детекторов излучения на длине волны 1,3...1,5 мкм являются: Ge, твердые растворы SiGe с высоким содержанием германия, напряженные сверхрешетки в системе SiGe/Si, а также GaAs [29]. Как уже отмечалось выше, выращивание на кремниевой подложке многослойных гетероструктур с достаточно совершенными рабочими монокристаллическими слоями этих материалов не вызывает принципиальных затруднений.

Таким образом, в настоящее время созданы необходимые предпосылки для успешной реализации монолитных оптоэлектронных устройств на кремниевой основе, удовлетворяющих требованиям достаточно хорошего совмещения с кремниевыми ИС.

Тонкопленочные структуры на основе аморфного гидрированного кремния и родственных ему материалов

Гидрированные полупроводники – это новый класс некристаллических полупроводниковых материалов, начало которым положено с середины 70-х годов работами по гидрированному аморфному кремнию. Пленки аморфных Si, Ge и ряда других известных полупроводников синтезированы достаточно давно и по своим свойствам не представляют большого практического интереса. В отличие от своих кристаллических аналогов, эти материалы имеют большую плотность локализованных состояний в запрещенной зоне (> 10^{19} см$^{-3}$), обусловленных наличием у многих атомов ненасыщенных, оборванных связей. Уровень Ферми в таких аморфных пленках располагается вблизи середины запрещенной зоны. Пленки имеют очень высокое удельное сопротивление и низкие значения подвижности и времени жизни носителей заряда. Прецизионно управлять электрическими и оптическими свойствами таких аморфных пленок практически невозможно.

Как было показано на примере кремния, положение коренным образом изменяется при введении в такие пленки атомов водорода. Оказалось, что водород обладает очень высокой растворимостью в аморфном кремнии (до 30...40 %) и, насыщая пленку, замыкает на себя большую часть оборванных связей. В результате в таком гидрированном материале, названном (в отличие от обычного аморфного) α-Si:H, резко снижается плотность состояний в запрещенной зоне (до $10^{15}...10^{16}$ см$^{-3}$) и возрастает проводимость. Такой α-Si:H можно легировать традиционными донорными и акцепторными примесями, придавая ему электронный или дырочный тип проводимости, и изменять в широких пределах ее абсолютную величину. В таком материале можно создавать и *p-n*-переходы. Короче говоря, гидрированный кремний приобретает свойства нормального полупроводникового материала. Позднее оказалось, что аналогичного водороду эффекта можно добиться при введении в пленку аморфного кремния атомов фтора.

К настоящему времени синтезирован еще ряд тетраэдрически координированных гидрированных аморфных полупроводников, также обладающих очень интересными электрическими и оптическими свойствами: α-$Si_{1-x}C_x$:H; α-$Si_{1-x}Ge_x$; H, α-$Si_{1-x}Sn_x$; H, α-$Si_{1-x}N_x$; H, α-C:H. К числу принципиальных преимуществ использования этих материалов в электронной технике относятся их малая стоимость и сравнительная простота получения однородных по толщине тонкопленочных структур (в том числе многослойных, квантоворазмерных) при низких температурах осаждения на самых разнообразных и дешевых подложках очень большой площади (≥ 1 м^2), а также их специфические полупроводниковые свойства, которые можно изменять в широких пределах, варьируя состав пленки.

Наиболее распространенным методом получения гидрированных полупроводников является разложение летучих соединений соответствую-

щих элементов (SiH_4, GeH_4, CH_4, NH_3 и др.) в ВЧ плазме тлеющего разряда. Процесс проводится при температурах 250...350 °С и давлении в рабочем реакторе (1...100) Па. В качестве подложек используются пластины и ленты из обычного термостойкого, а также кварцевого стекла и из нержавеющей стали. Легирование материала осуществляют введением в газовую среду фосфина (PH_3) или диборана (B_2H_6) непосредственно в процессе осаждения пленок. Электрическая активность вводимых легирующих примесей в аморфных гидрированных полупроводниках существенно меньше 100 %. Процесс доведен до уровня широкого использования и при получении многослойных приборных структур осуществляется в многокамерном варианте, практически непрерывно.

В последние годы все большее распространение получают традиционные методы осаждения из газовой фазы, с помощью которых удается существенно увеличивать скорость роста пленок, по сравнению с методом тлеющего разряда. В применении к α-Si:H, процесс осуществляют путем термического разложения SiH_4, Si_2H_6, Si_3Hg при температурах 300...500 °С. Неплохие результаты дает и гидрирование аморфных пленок, напыленных в условиях высокого вакуума путем имплантации в них ионов водорода, а также метод реактивного распыления.

Содержащиеся в α-Si:H атомы водорода образуют конфигурации типа ≡Si-H, =Si-H_2, -Si-H_3. Соотношение этих конфигураций в пленке в значительной степени зависит от условий выращивания. Полная концентрация водорода в пленках α-Si:H, полученных в плазме тлеющего разряда, колеблется в пределах 7...12 % (ат.). При нагреве пленок до температур, превышающих 300 °С, происходит частичная потеря водорода. Оборванные связи в α-Si:H могут находиться в трех зарядовых состояниях: нейтральном, положительном и отрицательном. При этом в нелегированных пленках концентрация заряженных дефектов в 3–4 раза больше, чем концентрация нейтральных. При введении в пленки атомов германия, углерода или азота картина дефектообразования существенно усложняется за счет появления оборванных связей между атомами различных элементов, образующих материал. При этом концентрация дефектов в пленке возрастает с увеличением содержания третьего элемента.

Аморфные гидрированные полупроводники являются достаточно высокоомными материалами. Проводимость нелегированного α-Si:H при комнатной температуре составляет (10^{-9}...10^{-10}) $Ом^{-1}см^{-1}$. Легирование фосфором или бором позволяет увеличивать проводимость до 10^{-2} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. При температурах, превышающих 250 К, проводимость определяется переносом электронов или дырок по делокализованным состояниям зоны проводимости или валентной зоны.

Нелегированный α-Si:H имеет большую фотопроводимость в видимой области спектра. Фоточувствительность (отношение фотопроводимости к темновой проводимости) составляет 10^4...10^7. При легировании фотопроводимость возрастает, а фоточувствительность уменьшается. Аналогичные закономерности наблюдаются и в «твердых растворах» на основе α-Si:H, которые обладают меньшей фотопроводимостью и фоточувствительностью, чем сам гидрированный кремний. При температурах выше комнатной основными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда в аморфных гидрированных полупроводниках являются оборванные связи, концентрация которых в «твердых растворах» всегда больше, чем в α-Si:H. Ширина оптической запрещенной зоны в аморфных гидрированных полупроводниках возрастает по мере увеличения концентрации в них водорода, и для α-Si:H она составляет 1,6...1,8 эВ. Введение в пленки α-Si:H германия позволяет уменьшить эту величину до 1,0 эВ, а введение углерода и азота увеличить ее до значений 2,5...3,2 эВ и 5 эВ соответственно.

При освещении гидрированных полупроводников белым светом наблюдаются существенные изменения их электрических свойств (эффект Стеблера – Вронского). К аналогичным последствиям приводит и инжекция в пленки неравновесных носителей. Эти изменения обусловлены в основном изменением плотности состояний в щели подвижности из-за увеличения концентрации оборванных связей. Исходные параметры пленок удается восстановить путем их отжига при температурах 150...200 °С. Природа ответственных за эти явления метастабильных состояний пока до конца неясна, и в ее понимание упирается упирается решение проблемы повышения деградационной устойчивости приборов, создаваемых на основе гидрированных полупроводников.

Интересными новыми материалами в группе гидрированных некристаллических полупроводников являются так называемые «микрокристаллические» пленки. Наиболее изученным представителем этой достаточно специфической категории пленочных материалов является микрокристаллический кремний – μc-Si:H. Электрофизические и оптические свойства μc-Si:H существенно отличаются от соответствующих свойств аморфного гидрированного кремния, что обусловлено, в первую очередь, специфическими особенностями его структуры. Микрокристаллический кремний состоит из аморфной и кристаллической фазы. Последняя представлена микрокристаллитами, размеры которых колеблются в пре-

делах от десятков до сотен нанометров. Соотношение фаз, размеры и характер распределения отдельных кристаллитов, а соответственно и основные свойства пленок, в значительной степени определяются условиями их получения.

Наиболее распространенными методами получения пленок µc-Si:H являются: плазмохимическое осаждение из парогазовой смеси SiH_4 и H_2; осаждение из газовой фазы путем термического разложения SiH_4 и твердофазовая кристаллизация аморфного материала. Как и в случае пленок α-Si:H, наиболее распространен метод плазмохимического осаждения. При этом, для увеличения доли кристаллической фазы и размера отдельных кристаллитов, существенно уменьшают объемную долю SiH_4 в парогазовой смеси (≤ 5 %) и увеличивают температуру осаждения до 350...400 °С. Увеличению размеров микрокристаллитов способствует и повышение частоты возбуждения плазменного разряда до 50...120 МГц. Более благоприятные условия для контролируемого увеличения доли микрокристаллической фазы в пленке обеспечивает метод осаждения из газовой фазы путем термического разложения силана. В данном случае постепенное увеличение содержание водорода в парогазовой смеси приводит к монотонному увеличению доли микрокристаллической фазы в осаждаемой пленке.

Для изучения структурных особенностей микрокристаллических пленок кремния использовались различные методы: рентгеновская дифрактометрия; просвечивающая электронная микроскопия; сканирующая туннельная микроскопия; эллипсометрия; рамановское рассеяние; инфракрасная спектроскопия; измерение электронного парамагнитного резонанса. В результате установлено, что пленки µc-Si:H имеют неоднородную структуру и характеризуются наличием кремниевых микрокристаллитов, аморфного α-Si:H и пор. В зависимости от условий получения и последующей термообработки объемная доля кристаллической фазы в пленке X_C может изменяться от нескольких процентов до величины, близкой к 100 %. Содержание водорода в µc-Si:H колеблется в пределах 3...15 % (ат.). Микрокристаллиты формируют в пленках колоннообразные кластеры диаметром 30...100 нм, располагающиеся перпендикулярно поверхности подложки. Внутри микрокристаллитов водород отсутствует. Он в основном располагается на поверхности кристаллитов, а также в аморфной фазе, пассивируя оборванные связи. Дефекты типа оборванных связей расположены, в основном, на поверхности микрокристаллических колонн. Атомы водорода присутствуют в пленках преимущественно в конфигурации SiH_2.

Проводимость пленок µc-Si:H изменяется в широких пределах в зависимости от условий их получения и, соответственно, от относительного содержания и размеров присутствующих в них микрокристаллитов, а также от уровня легирования пленок. Проводимость нелегированных пленок µc-Si:H с параметром X_C, близким к единице, при комнатной температуре, составляет $10^{-4}...10^{-5}$ $Ом^{-1}см^{-1}$. Путем легирования фосфором или бором проводимость может быть увеличена до 1 $Ом^{-1}см^{-1}$. Величина дрейфовой подвижности электронов и дырок в нелегированном µc-Si:H изменяется в пределах 0,5...3 $см^2В^{-1}с^{-1}$, в зависимости от величины X_C. Температурная зависимость проводимости пленок в области температур, превышающих 250...270 К, носит активационный характер. Энергия активации зависит от уровня легирования и изменяется в пределах 0,1...0,6 эВ. При температурах ниже 250 К проводимость с понижением температуры изменяется существенно слабее. Колоннообразная структура пленок является причиной анизотропии их электрических и фотоэлектрических параметров. Оптические свойства пленок µc-Si:H, и прежде всего спектральная зависимость коэффициента поглощения, также являются весьма чувствительной функцией X_C и изменяются в пределах, характерных для α-Si:H (при $X_C \ll 1$) и кристаллического кремния ($X_C \sim 1$). В отличие от пленок α-Si:H, в пленках µc-Si:H не наблюдаются светоиндуцированные изменения электрических и фотоэлектрических параметров. Благодаря своим специфическим электрическим и оптическим свойствам микрокристаллический кремний является хорошим дополнением к α-Si:H при создании многослойных пленочных структур различного приборного применения. В значительной степени этому способствует и совместимость технологий получения этих материалов.

Несмотря на сравнительно короткую историю, гидрированные полупроводники, и прежде всего пленки α-Si:H и многослойные структуры (в том числе гетероструктуры) на их основе, уже вышли на рельсы достаточно широкого практического использования. Солнечные батареи, фотоприемники, координатно-чувствительные детекторы ионизирующих излучений, тонкопленочные полевые транзисторы, высокоскоростные пространственные модуляторы света, фоточувствительные слои в электрофотографии и лазерных принтерах, мишени видиконов, светодиоды — вот далеко не полный перечень приборных применений гидрированного кремния и родственных ему материалов. Использование гидрированных полупроводников в современной электронной технике расширяется с каждым годом. Наиболее многообещающим направлением эффективного использования этих материалов являются приборы регистрации и

отображения информации (плоские экраны, копировальные устройства, принтеры и т. д.). Несмотря на сильную конкуренцию со стороны других материалов, можно оценивать и перспективы дальнейшего существенного увеличения потребления структур на основе α-Si:H и родственных ему материалов для изготовления солнечных батарей, используемых не только в бытовой электронной технике, но и для электроснабжения жилых объектов и создания мощных «солнечных» электростанций. Однако, на пути еще более эффективного промышленного внедрения гидрированных полупроводников в электронное приборостроение стоит ряд нерешенных технологических и материаловедческих проблем. Остановимся на некоторых из них.

Одной из основных проблем является создание эффективной технологии получения однородных по толщине и свойствам пленок на подложках большой площади. Состав, структура и свойства гидрированных пленок определяются механизмом физико-химических превращений, имеющих место в плазме тлеющего разряда или просто в газовой фазе (если речь идет о традиционных методах осаждения из газовой фазы) непосредственно в зоне осаждения, а также на ростовой поверхности и существенным образом зависят от условий выращивания. Детальное исследование этих процессов позволит обеспечить воспроизводимые условия роста пленок на всей площади подложки, интенсифицировать и оптимизировать процессы их получения, а также создать высокопроизводительное автоматизированное технологическое оборудование.

Одним из наименее изученных является вопрос о структурных особенностях гидрированных пленок и о влиянии «структуры» на фундаментальные электрические и оптические характеристики получаемых композиций. В детальном исследовании этих проблем лежит ключ к получению приборных композиций с воспроизводимыми и оптимизированными структурой и электрофизическими свойствами. Если для пленок α-Si:H к настоящему времени достигнут значительный прогресс в этом направлении, то пленки других гидрированных полупроводников еще существенно им уступают как по своим структурным характеристикам, так и по возможностям воспроизводимого управления их электрическими и оптическими свойствами.

Много неясного остается еще в понимании природы и роли водорода в формировании свойств пленок; в понимании особенностей поведения в гидрированных полупроводниках различных остаточных и легирующих примесей; в понимании физико-химических процессов, лежащих в основе деградации приборных структур под влиянием освещения, ионизирующей радиации и других видов внешних воздействий. От четкого понимания всех этих проблем непосредственно зависит решение задачи создания приборных композиций со стабильными рабочими характеристиками.

Отдельными и пока недостаточно изученными являются проблемы, связанные с получением микрокристаллических гидрированных пленок с воспроизводимыми и управляемыми структурой и свойствами, а также проблемы создания эффективных приборных композиций на основе квантоворазмерных структур аморфных гидрированных полупроводников.

Фуллерены – материалы будущего

До недавнего времени были известны две полиморфные модификации углерода, широко используемые во многих областях техники, в том числе в электронике – *алмаз* и *графит*. Но во второй половине прошлого столетия были теоретически предсказаны, а затем впервые синтезированы еще две модификации углерода – *карбин* (1967 г.) и *фуллерен* (1985 г.).

После нескольких лет изучения их природы и физико-химических свойств стало ясно, что они, и прежде всего фуллерен, могут найти широкое практическое применение и даже стать основой широкой гаммы важнейших материалов самого разного назначения. Но для этого еще должен быть решен ряд сложных научных и технологических проблем. В силу этого фуллерены в последнее десятилетие привлекают огромное внимание ученых всех развитых стран. С 1992 г. начал издаваться международный журнал «Fulleren Science and Technology». Опубликовано много обзорных монографий и статей.

Карбин представляет собой молекулы углерода, получаемые испарением графита при очень высоких температурах (~ 10 000 °С) и последующей конденсации и кристаллизации. Он впервые был синтезирован в Институте элементо-органических соединений АН СССР в 1967 г. и представляет собой линейные (одномерные) палочкообразные молекулы углерода с гибридными Sp-связями между атомами. Его практическое применение находится в стадии изучения.

Фуллерен[1] был вначале (1985 г.) смоделирован группой ученых США, а позднее теми же учеными был экспериментально получен так же, как и карбин, из паров графита.

[1] Название «фуллерен» связано с именем американского архитектора и инженера Ричарда Фуллерена (1892 – 1983), впервые построившего геодезический купол, состоящий из шести- и пятиугольников.

Фуллерен представляет собой семейство шарообразных (сферических) замкнутых полых молекул разных размеров. Их поверхность состоит из соприкасающихся шестиугольников (гексаэдров) и пятиугольников (пентагонов), в вершинах которых расположены атомы углерода – С.

Разные фуллерены этого семейства отличаются числом атомов углерода и соответственно числом многоугольников и диаметром шара (сферы). Общий символ фуллеренов – C_n, где n – число атомов углерода, образующих данный фуллерен. На сегодня известны фуллерены C_{32}, C_{44},...C_{60}, C_{70}, C_{80},...C_{240}, C_{550}... .

Наиболее изучена структура, свойства и технология получения фуллерена C_{60}, который состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Атомы углерода в вершинах многоугольников соединены ковалентными Sp^2 – гибридными связями. Каждый атом связан в молекуле с тремя соседними атомами одной короткой (0,139 нм) и двумя длинными (0,1493 нм) связями. Фуллерен C_{60} обладает оксаэдрической симметрией. Валентные электроны размещены на поверхности сферы вдоль направления связей.

Центр шара свободен от атомов и представляет собой свободную сферу, в которой могут размещаться атомы других элементов. Они играют роль легирующих примесей. В фуллеренах больших размеров в этих порах могут размещаться даже молекулы, в том числе молекулы других фуллеренов малых размеров. Легированные фуллерены называют *эндоэдральными*, при легировании металлом – *эндометаллофуллеренами*.

Одним из освоенных методов синтеза эндоэдральных фуллеренов является метод, основанный на реакции ядерных превращений. В этом случае валентные электроны металла передаются фуллереновой оболочке. В результате, внутри фуллерена оказывается положительный ион. От валентности внедренного иона зависят электрические свойства и тип магнитных свойств фуллеренов. На рис. 2.4 показана схема эндометаллофуллерена $Me_\alpha C_{82}$.

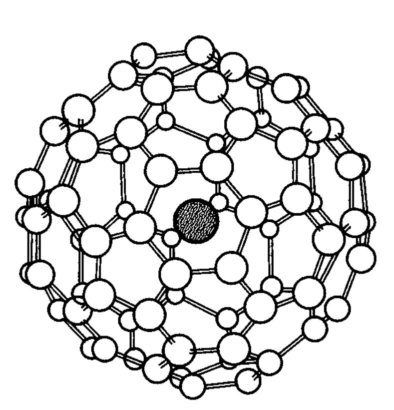


Рис. 2.4. Эндометаллофуллерен $Me_\alpha C_{82}$

Практический интерес представляют фуллерены в кристаллическом состоянии. В этом случае их называют *фуллеритами*. Фуллериты C_{60} в кристаллическом состоянии обладают при температуре 300 К решеткой ГЦК (К12), в узлах которой размещены молекулы фуллерена, между которыми действуют слабые ВдВ связи. С понижением температуры до 255 К происходит фазовый переход ГЦК решетки в простую кубическую решетку (К6). Таким образом, не исключено, что фуллерит, в свою очередь, обладает несколькими полиморфными модификациями. По теоретическим расчетам, в решетках C_{60} существуют неперекрывающиеся зоны валентных электронов, по-разному занятые электронами. Эти зоны и характер их заполнения электронами определяют электрические и другие свойства фуллеритов.

В фуллерите C_{60}, ведущем себя как полупроводник, ширина запрещенной зоны по теоретическим оценкам равна 1,5...1,8 эВ. Примеси (атомы, ионы, молекулы разной природы) могут размещаться в фуллеритах в центре полых фуллеренов (поры), на их поверхности, замещая атомы углерода, т. е. образовывать растворы замещения и внедрения и вести себя как доноры и акцепторы.

Важное значение, помимо фуллеренов, имеют близкие по механизму образования *наноразмерные углеродные трубки* (ОНТ), схема которых показана на рис. 2.5. Они были экспериментально обнаружены одновременно с фуллеренами в 1991 г. ОНТ получают при конденсации углеродно-металлического пара путем каталитического пиролиза углеводородов. В простейшем случае ОНТ можно представить как свернутый в цилиндр лист графита моноатомной толщины, в котором атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников. ОНТ различаются по диаметру и размещению шестиугольников по длине трубки. На концах нанотрубок образуются шапочки конической или полусферической формы (см. рис. 2.5). Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Многослойные трубки имеют внешний диаметр 4...5 нм и состоят из вставленных одна в другую монослойных трубок все меньшего диаметра (по типу «матрешек»).

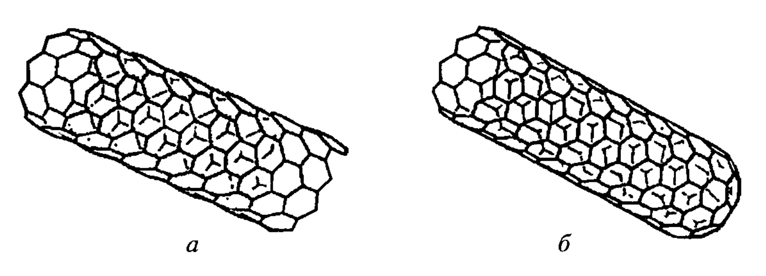


Рис. 2.5. Схема однослойной нанотрубки:
а – открытой; *б* – закрытой с одной стороны

Области эффективного использования фуллеренов, фуллеритов и нанотрубок находятся в стадии интенсивного изучения. По прогнозам, они будут чрезвычайно перспективны в электронике и приборостроении, в медицине и других областях.

Пленки фуллеритов будут очень эффективны как новый полупроводниковый материал нанометровых размеров для традиционных областей электроники в качестве полевых транзисторов, фотодиодов, в приборах нелинейной оптики.

Особое значение имеют использование фуллеренов для увеличения быстродействия электронных приборов при повышенных температурах на основе широкозонных полупроводников (алмаза, SiC и др.), для существенного их использования при повышении теплопроводности – необходимого условия дальнейшей миниатюризации элементов и интегральных схем.

В электронике фуллереновые слои должны быть эффективны в качестве буферных прослоек например при гетероэпитаксии пленок алмаза и карбида кремния. Они ускоряют в несколько раз скорость роста этих пленок, понижают температуру их получения, расширяют круг материалов подложек (в силу хорошей адгезии фуллереновых слоев). В эндометаллофуллеренах, у которых размер имплантированного иона значительно меньше размера внутреннего размера фуллерена (поры), ион металла смещен относительно центра молекулы. Это приводит к наличию в таких молекулах дипольного момента и возникновению поляризуемости. Такие эндометаллофуллерены должны обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

Широкое использование фуллеренов в медицине связано с их хорошей совместимостью с тканями человеческого организма.

Нанотрубки отличаются высокими значениями модуля Юнга и механической прочности и потому перспективны как наноразмерный материал с высокими механическими свойствами.

Необычайно малые размеры фуллеренов (по существу близкие к атомным) требуют расширения круга прямых и косвенных методов изучения их структуры и свойств (в том числе тонких физических методов) и воздействия на них повышенной разрешаемости.

Полученные недавно в Институте физики твердого тела РАН данные о существенном изменении свойств фуллеренов под влиянием сверхвысоких давлений, имеющие важное практическое значение, требуют выяснения природы изменений, происходящих при этом, что может инициировать новые пути воздействия на структуру и свойства, и являются одним из примеров, подтверждающих сказанное выше.

Заключение

Вторая половина прошедшего столетия ознаменована грандиозными достижениями в развитии полупроводниковой электроники, и прежде всего микро- и оптоэлектроники. Эти достижения обеспечили невиданный прогресс в вычислительной технике, информатике, радиоэлектронике, энергетике и в других передовых областях науки и техники. Совершенно очевидно, что все эти преобразования были бы вряд ли возможны без выдающихся достижений в развитии материаловедения и технологии полупроводниковых материалов.

В XXI век микроэлектроника вошла с производством УСБИС динамической памяти на 1 Гбит и микропроцессоров с тактовыми частотами до 1,2 ГГц. К 2010–2012 гг. предполагается довести эти показатели до 64 Гбит и 10 ГГц, соответственно. Если сегодня размер единичного транзистора в УСБИС составляет 0,18...0,13 мкм, то к 2012 г. предполагается довести эту величину до 0,03...0,035 мкм. Аналогичная тенденция резкого повышения степени микроминиатюризации наблюдается и в оптоэлектронике. Уже сегодня размеры активных областей инжекционных лазеров на квантовых ямах вышли на нанометровый уровень, а впереди активное освоение производства лазеров на основе квантовых точек. Освоение размерного диапазона 1,0...0,1 мкм представляет собой весьма сложную технологическую задачу, но происходит оно с использованием традиционной элементной базы. Совершенно другая ситуация складывается при освоении диапазона линейных размеров менее 0,1 мкм. Здесь возникает фундаментальный физический барьер, обусловленный резкими изменениями практически всех свойств твердого тела, в том числе и электропроводности. При достижении таких размеров в соответствующих объектах начинают в полной мере проявляться квантовые эффекты, что требует совершенно иного подхода к конструированию приборов, которые должны работать на новых физических принципах. Вот почему освоение нанометрового диапазона размеров в современной твердотельной электронике выделено в специальное направление, названное *наноэлектроникой.*

Интенсивное исследование квантовых эффектов в сверхтонких полупроводниковых гетероструктурах уже привело к появлению новых классов полупроводниковых приборов – резонансных туннельных диодов и транзисторов, обладающих потенциально очень высоким быстродействием (предельные частоты до 10^{12} Гц) и широким спектром других возможностей, а также инжекционных лазеров на квантовых ямах и квантовых точках с уникальными рабочими характеристиками. С обо-

снованным оптимизмом оцениваются перспективы создания «одноэлектронных» приборов, теоретический предел быстродействия которых составляет сотни терагерц, при энергопотреблении ~10^{-8} Вт. Активно обсуждаются проблемы создания квантовых интегральных схем, основными элементами которых должны стать квантовые точки, квантовые проводники, квантовые ямы, транзисторные структуры на основе квантоворазмерных эффектов и устройств с управляемой интерференцией электронов.

Все перечисленное стало возможным лишь благодаря выдающимся достижениям в развитии технологии молекулярно-пучковой и МОС-гидридной эпитаксии, обеспечившим возможность синтеза высококачественных квантоворазмерных композиций широкого круга полупроводниковых материалов. Однако по существу развитие технологии и материаловедения наноструктур лишь только начинается. С материаловедческих позиций наноструктуры являются весьма специфическими объектами, свойства которых в значительной степени определяются свойствами их поверхности и явлениями, разыгрывающимися на границах раздела фаз. Все это определяет специфику межфазных взаимодействий и особенностей поведения примесей и структурных дефектов в наноразмерных многофазных композициях. Ключ к получению недеградирующих наноструктур с контролируемыми свойствами лежит в детальном исследовании всех этих явлений.

В настоящее время уже мало кто сомневается в том, что решающую роль в формировании нанокомпозиций типа сверхрешеток, состоящих из квантовых ям, проволок или точек, играют эффекты самоорганизации. Однако для того, чтобы обеспечить, например, получение композиций с однородным распределением необходимого количества квантовых точек контролируемого размера, надо иметь четкое представление о механизме явлений, лежащих в основе самопроизвольного возникновения макроскопического порядка в первоначально однородной системе, т. е. выявить основные движущие силы «самоорганизации». Для различных типов наноструктур причины неустойчивости однородного состояния системы могут существенно различаться и в каждом конкретном случае в этом надо детально разбираться. Только такого рода подходы позволяют с наибольшим эффектом реализовать возможности процессов самоорганизации. В последние годы исследования в этом направлении развиваются весьма успешно. Можно было бы перечислить и ряд других проблем, обусловленных специфическими свойствами нанокомпозиций, но уже из изложенного ясно, что успешное развитие техноло-

гии и материаловедения полупроводниковых наноструктур вряд ли возможно без глубокого проникновения в природу явлений, разыгрывающихся в традиционных полупроводниковых средах на атомном (молекулярном) уровне. Это, в свою очередь, требует разработки новых нестандартных методов исследования с использованием сканирующей атомно-силовой и туннельной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской спектрометрии с применением синхротронного излучения и ряда других современных подходов.

Серьезную конкуренцию наноэлектронике, основанной на использовании традиционных неорганических полупроводниковых материалов, в решении задач создания сверхминиатюрных и сверхбыстродействующих электронных устройств может составить молекулярная электроника. Как показывают исследования последних лет, индивидуальные молекулы ряда ароматических органических веществ, биомолекулы и углеродные нанотрубки обладают электрическими свойствами, которые, как считалось ранее, характерны только для объемных полупроводников. Они являются прекрасными проводниками электрического тока и могут использоваться в качестве переключателей при плотностях тока в миллионы раз больших, чем традиционная медная проволока. На их основе можно создавать мономолекулярные диодные переключатели, молекулярные полевые транзисторы и ряд других приборов. С использованием явлений самоорганизации на основе такого рода молекул можно формировать логические интегральные схемы и схемы памяти, рабочие напряжения в которых намного меньше, чем в традиционных полупроводниковых аналогах.

В настоящее время природа явлений, лежащих в основе проявления молекулами столь удивительных свойств, еще далеко не ясна, и в этом направлении развернуты широкомасштабные комплексные исследования. Тем не менее, совокупность полученных экспериментальных данных позволяет говорить о том, что в самом ближайшем будущем может произойти переворот в технике создания компьютеров, основанный на использовании высокоэффективных интегральных схем, где функции составляющих их электронных приборов будут выполнять индивидуальные молекулы. Уже на 2004 г. намечено создание молекулярной памяти объемом 16 Кбит. Если эти достаточно обоснованные прогнозы станут реальной действительностью, индустрия электронного приборостроения получит в свое распоряжение удивительно простую технологию изготовления УСБИС нанометрового уровня, в основе которой будут лежать дешевые химические процессы, осуществляемые в большинстве случаев

8 — 6928

при комнатной температуре. Широкое внедрение молекулярной электроники в практику электронного приборостроения будет иметь серьезные экономические последствия и приведет к существенному удешевлению электронной аппаратуры.

Весьма заманчивые перспективы сулит твердотельной электронике и недавнее открытие «полупроводниковых» и «металлических» полимеров. В настоящее время химики научились делать полупроводниковые полимеры с различной шириной запрещенной зоны. Это создало предпосылки для развития дешевых технологий производства разнообразных, прежде всего, оптоэлектронных приборов. Сегодня на основе полимерных полупроводников создаются светодиоды, перекрывающие диапазон излучения от ИК- до УФ-области спектра; полноцветные гибкие светоизлучающие дисплеи; фотодетекторы, солнечные батареи и полевые транзисторы с параметрами на уровне соответствующих аналогов на основе аморфного гидрированного кремния. С умеренным оптимизмом оцениваются перспективы создания на основе металлических и полупроводниковых полимеров интегральных схем. Все это стимулирует расширение фронта работ по синтезу и исследованию свойств этих многообещающих материалов.

Все вышеизложенное позволяет предполагать, что в обозримом будущем нас ожидают весьма серьезные изменения как в номенклатуре и технологиях получения важнейших материалов электронной техники, так и в номенклатуре и технологиях создания на их основе принципиально новых нанометровых приборных устройств, работающих на новых физических принципах. В первую очередь эти изменения коснутся микро- и оптоэлектроники

2.2. СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК–ПОЛУПРОВОДНИК

Микроэлектроника как область электроники, изучающая проблему создания электронных устройств в миниатюрном исполнении, появилась в начале шестидесятых годов. Развитие микроэлектроники показало, что она является одним из важнейших факторов, определяющих не только научно-технический прогресс, но и социальное развитие общества в целом. В частности, рынок электронного оборудования в последние годы динамично развивался со средней исторической скоростью 7 % в год. Это как минимум в два раза превышает среднюю скорость роста ВВП в развитых странах, поэтому высказываются прогнозы, что электронная промышленность станет самой большой отраслью в мире в XXI в. Так, мировой рынок электронного оборудования превысил 1,2 триллиона долларов, обогнав рынок автомобилей.

В настоящее время сложилось следующее распределение изделий микроэлектроники по секторам рынка: микропроцессоры и микроконтроллеры – 38 %; схемы памяти – 28 %; логические ИС – 15 %; аналоговые ИС – 13 %; дискретные и оптические – 7 %. При этом наблюдается тенденция увеличения доли схем памяти в общем объеме. Рост мирового рынка изделий микроэлектроники, по данным Future Horizons, по отдельным его секторам показан на рис. 2.6.

Большинство процессов, определяющих развитие микроэлектроники, носят экспоненциальный характер, что и предопределило бурный рост производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. Закон Мура, наблюдающийся более чем три десятилетия, по прогнозам будет действовать по крайней мере еще одно десятилетие [35].

Развитие микроэлектроники сопровождалось ростом степени интеграции при одновременном уменьшении минимального размера элементов интегральных схем. В последние 30 лет минимальный размер элементов ИС уменьшался со средней скоростью 13 % в год. Данный процесс останется неизменным и в следующем десятилетии. Быстрый рост степени интеграции, наблюдавшийся до 80-х годов, заметно снизился в последние годы. Достигнутая степень интеграции превысила 10^7 транзисторов. На рис. 2.7 представлены данные по достигнутым и прогнозируемым [35] величинам минимальных размеров элементов d_{min} и степени интеграции n в зависимости от года выпуска.

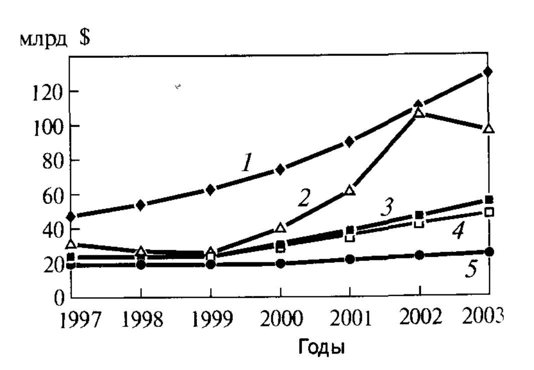


Рис. 2.6. Рост мирового рынка изделий микроэлектроники в 1997–2003 гг.: *1* – логические схемы; *2* – схемы памяти; *3* – микропроцессоры; *4* – аналоговые схемы; *5* – дискретные элементы

Основными особенностями развития микроэлектроники во второй половине двадцатого века можно считать резкое снижение себестоимости (применительно к элементу обработки единицы информации) при беспрецедентном снижении энергопотребления, с одновременным улучшением характеристических параметров.

Гигантский рост производства изделий микроэлектроники основывался во многом на увеличении диаметра полупроводниковых пластин, что само по себе представляло чрезвычайно сложную материаловедческую задачу, требующую решения большого комплекса научно-технических задач на каждом этапе увеличения диаметра. В настоящее время широко применяемый диаметр кристаллографически совершенных монокристаллов кремния, обладающих высокой чистотой и однородностью (менее одного атома примеси на 10^7 атомов кремния), применяемых в производстве, составляет 200 мм. В ближайшее время планируется, а на отдельных предприятиях уже и осуществляется, переход на еще большие диаметры 300 и 450 мм.

Основными результатами, достигнутыми кремниевой технологией на рубеже веков, можно считать: степень интеграции для схем памяти 10^9 бит и для микропроцессоров $2{,}1 \cdot 10^7$ транзисторов в кристалле; минимальные топологические размеры для схем памяти 0,18 мкм, микропроцессоров 0,13 мкм; тактовая частота 1,3 ГГц; площадь кристалла 400 мм^2 для схем памяти и 340 мм^2 для микропроцессоров [36].

Увеличение степени интеграции изделий микроэлектроники обусловливает необходимость повышения их надежности, что неразрывно связано с совершенствованием методов производственного контроля интегральных схем. Достигнутый уровень развития технологии, высокая интеграция и надежность ИС и БИС на основе кремния указывают на то, что в качестве основного материала для изготовления интегральных схем на ближайшие 10–15 лет останется кремний. Основными базовыми элементами ИС и БИС будут являться структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) с диэлектрическими слоями на основе термической двуокиси кремния. Увеличение степени интеграции микросхем обеспечивается уменьшением длины каналов и толщины подзатворного диэлектрика транзисторов в МДП-технологии. Поскольку основным направлением развития современной МДП-технологии является уменьшение толщины подзатворного диэлектрика, то значительно возрастает влияние на работу МДП-приборов таких процессов, как туннелирование, интерференция электронов в тонких слоях, инжекция носителей заряда в диэлектрик, электрический пробой. С уменьшением толщины двуокиси кремния возрастает и нестабильность характеристик, описывающих эти процессы. На энергетический профиль зонной диаграммы существенное влияние оказывает структурно-примесный состав переходного слоя кремний – двуокись кремния [37]. Поэтому возрастает роль процессов в МДП-системах, связанных с влиянием сильных электрических полей. Воздействие инжекции носителей на диэлектрик МДП-систем в таких полях приводит к изменению зарядового состояния диэлектрика, повышению плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник–диэлектрик и активизации деградационных процессов в электрически активных дефектах.

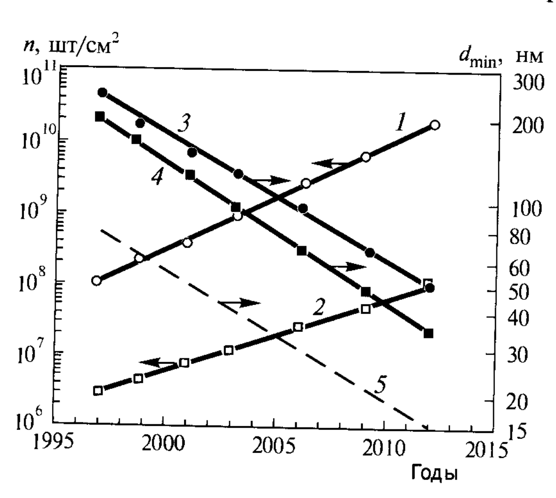


Рис. 2.7. Минимальные размеры элементов d_{min} и степень интеграции n интегральных схем в зависимости от года выпуска:
1, *3* – динамическая память; *2*, *4* – микропроцессоры; *5* – результаты прикладных исследований

Далее основное внимание при рассмотрении проблем повышения качества материалов, структур и технологических процессов МДП-БИС будет отведено физическим процессам и явлениям, протекающим в сильных электрических полях, в том числе и при инжекции носителей, а также будут систематизированы основные данные о сильнополевой туннельной инжекции в МДП-структурах, о процессах зарядовой нестабильности, о дефектности и механизмах накопления зарядов в диэлектрических слоях МДП-структур, применительно к инжекционным методам модификации, исследования и контроля, что позволило бы более объективно показать их возможности, особенности применения и интерпретации получаемых результатов.

Характеристики и параметры МДП-структур в сильных электрических полях

В сильных электрических полях в МДП-структурах в зависимости от полярности на границе раздела $Si-SiO_2$ или $M-SiO_2$ образуется треугольный потенциальный барьер и происходит квантомеханический туннельный перенос электронов сквозь потенциальный барьер по Фаулеру–Нордгейму. При малых толщинах оксида может осуществляться прямое туннелирование через слой диэлектрика. Граница между прямым туннелированием и туннелированием по Фаулеру–Нордгейму лежит в диапазоне 3,5...4 нм.

Зависимость плотности туннельного тока сильнополевой инжекции от напряженности электрического поля при туннелировании по Фаулеру–Нордгейму описывается следующим выражением:

$$J_n = \frac{q^3 m_0}{16\pi^2 \hbar m^* \phi_{\text{в}}} E^2 \exp\left(-\frac{4\left(2m^*\right)^{1/2} \phi_{\text{в}}^{3/2}}{3q\hbar E}\right), \quad (2.1)$$

где J_n — плотность тока туннельной инжекции; q — заряд электрона; m_0 — масса покоя электрона; m^* — эффективная масса электрона; $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π; $\phi_{\text{в}}$ — высота потенциального барьера для электронов на инжектирующей границе раздела; E — напряженность катодного электрического поля.

Это выражение получено в предположении параболической зависимости энергии электрона от волнового вектора и не учитывает: зависимость эффективной массы электрона от энергии под потенциальным барьером в запрещенной зоне двуокиси кремния; тепловое размытие распределения электронов по энергии в металлическом или полупроводниковом электродах; снижение высоты потенциального барьера за счет влияния сил зеркального изображения. Учет этих факторов существенно усложняет аналитическое описание зависимости плотности туннельного тока от напряженности электрического поля на инжектирующей границе раздела, не приводя, однако, к значительным изменениям общего вида зависимости. Поэтому в большинстве практических случаев используется зависимость (2.1).

Из данного выражения могут быть определены эффективная масса электрона и высота потенциального барьера на инжектирующей границе. Для границы $Si-SiO_2$ значения эффективной массы и высоты потенциального барьера, полученные различными авторами, варьируются в пределах $m^* = 0{,}32m_0...1{,}03m_0$; $\phi_{\text{в}} = 2{,}8...3{,}19$ эВ. Наблюдаемый разброс параметров связан с различными условиями эксперимента, накоплением заряда в диэлектрике в процессе измерений, влиянием дефектов на границе раздела полупроводник–диэлектрик, применением при математической обработке результатов различных моделей туннельного процесса, учитывающих отклонения дисперсионной зависимости от параболической. Анализ (проведенный З. Вайнбергом) полученных экспериментальных зависимостей туннельного тока от электрического поля, определенных по ним значений эффективной массы электрона и высоты потенциального барьера и применяемых при этом моделей туннельного процесса показал, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются теоретической кривой, полученной в предположении параболической зависимости энергии электрона от волнового вектора, при $m^* = 0{,}5m_0$.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) МДП-структур с термической двуокисью кремния в качестве диэлектрика хорошо спрямляются в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln\left(\frac{J_n}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right)$ в диапазоне полей 6...10 МВ/см. В полях, больших 10 МВ/см, величина тока увеличивалась сильнее, чем следовало бы из зависимости (2.1). В области полей <6 МВ/см величина тока, протекающего через МДП-структуры, также превышает значения, полученные из зависимости (2.1), что объясняется влиянием дефектов в пленке двуокиси кремния.

К. Хеберт и Е. Ирен показали, что для тонких пленок двуокиси кремния толщиной 4...7 нм при рассмотрении процесса инжекции электронов необходимо учитывать также интерференцию электронов. В этом случае плотность туннельного тока определяется как произведение J_n (см. формулу 2.1) и коэффициента B, учитывающего эффект интерференции электронов и являющегося функцией от функции Эйри (Ai) и ее производной:

$$J = BJ_n,$$

$$B = \left[Ai^2(-aL_{cb}) + (a/k)^2 (Ai')^2 (-aL_{cb})\right]^{-1},$$

где k — волновой вектор, L_{cb} — расстояние перемещения электронов в зоне проводимости двуокиси кремния. Коэффициент нормализации функции Эйри равен:

$$a = \left(\frac{2m^* qE}{\hbar^2}\right)^{1/3}.$$

При уменьшении толщины подзатворных диэлектриков необходимо учитывать не только интерференционные явления, но и влияние изменения высоты потенциального барьера в зависимости от толщины пленки оксида. Для диэлектрических слоев двуокиси кремния с толщиной более 10 нм можно считать высоту потенциального барьера постоянной и равной для электронов 3,2 эВ и для дырок 3,8 эВ [37]. С уменьшением толщины двуокиси кремния до нескольких нанометров высота эффективного потенциального барьера падает и становится равной для электронов 2 эВ при толщине диэлектрика 2 нм. Уменьшение толщины

сказывается и на величине эффективной массы. По данным расчетов, приведенным в [38] для SiO_2 толщиной 2,2 нм, эффективная масса равна $0{,}0095m_0$, а для 3,3 нм $0{,}13m_0$. Как показали В. Харелл и Дж. Фрей, при приложении внешнего электрического поля, наряду с изменением высоты потенциального барьера за счет наклона зон и сил зеркального отображения, требуется учитывать эффект Пула–Френкеля. Далее приведена модельная зависимость потенциального барьера от напряженности электрического поля [37]:

$$\phi_в = \phi_o - \alpha E^{2/3} - \beta E^{1/2},$$

где $\phi_o = 3{,}2$ эВ; $\alpha = 4 \cdot 10^{-5}q$, $(В \cdot см^2)^{1/3}$; $\beta = 2{,}6 \cdot 10^{-4}q$, $(В \cdot см)^{1/2}$.

По результатам расчетов высоты потенциального барьера на границе кремний–двуокись кремния показано [38], что в изменении потенциального барьера можно выделить три области: слой нестехиометрического оксида SiO_x толщиной 1нм; на расстоянии от границы раздела 1...3 нм преобладают четырехчленные кольца из тетраэдров SiO_4; на расстоянии от 3 до 6 нм расположены шестичленные кольца (свойства третьего слоя мало отличаются от свойств объема оксида).

Особое место в исследовании дефектности и зарядовой нестабильности МДП-структур принадлежит методам, использующим инжекцию носителей в диэлектрик, в силу их чувствительности именно к электрически активным дефектам. Данные методы обладают высокой достоверностью, экспрессностью и могут быть применены в автоматизированных системах операционного технологического контроля в производстве МДП-БИС.

Развитие *инжекционных методов исследований и контроля* осуществляется в трех основных направлениях. Первое – повышается их информативность с целью получения новых данных, которые не могут быть получены с использованием других методов исследования. Второе – развивается совместное использование инжекционных методов исследования с такими традиционными методами, как вольт-фарадные характеристики (ВФХ), зарядовые накачки, токи термостимулированной деполяризации (ТСД) и другие. Причем многие возможности этих традиционных методов могут быть реализованы в рамках инжекционных методик [39]. Третье – учет требований производства интегральных схем, важнейшими из которых являются: сокращение времени проведения контрольно-измерительных операций, уменьшение степени влияния на характеристики контролируемых структур, точная дозировка инжекционных воздействий, повышение информативности, снижение

трудоемкости, возможность реализации в автоматизированных системах операционного контроля.

Рассмотрим получение основных параметров МДП-структур, определяемых зависимостью туннельного тока от напряжения.

Экспериментальные зависимости туннельного тока от напряженности катодного электрического поля принято рассматривать в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln\left(\frac{J_n}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right)$. По наклону полученной прямой определяют высоту потенциального барьера на инжектирующей границе раздела.

Из зависимости плотности тока от напряжения при известной высоте потенциального барьера может быть определена толщина пленки диэлектрика T_{ox} с применением итерационного метода расчета, предложенного Х. Аймеришем-Хаметом и Ф. Кампабадалом и основанного на использовании выражения:

$$T_{ox(i+1)} = \frac{-V}{6{,}83 \cdot 10^9 \left(m^* / m_0\right)^{1/2} \phi_в^{3/2}} \ln \frac{I\phi_в \left(m^* / m_0\right) \cdot T_{ox(i)}^2}{1{,}54 \cdot 10^{-6} S_{МДП} \cdot V^2},$$

где V – напряжение на МДП-структуре; I – ток, протекающий через структуру; $S_{МДП}$ – площадь МДП-структуры.

Аналогичный метод расчета толщины диэлектрика по значениям тока и напряжения одной точки ВАХ был предложен Р. Каллигаро.

На зависимость туннельного тока от напряжения существенное влияние оказывают плотности зарядов, захваченных в диэлектрике, и места их локализации. Положительный заряд в диэлектрике МДП-структуры сдвигает ВАХ в сторону меньших напряжений, отрицательный – в сторону больших. Поэтому сдвиг ВАХ МДП-структур по оси напряжений может характеризовать изменение зарядового состояния диэлектрика. Если предположить, что в диэлектрической пленке накапливаются положительный заряд плотностью p, центроид которого находится на расстоянии X_p от границы раздела диэлектрик–полупроводник, и отрицательный плотностью N с положением центроида X_n, то сдвиг ВАХ МДП-структуры будет описываться следующим выражением:

$$\Delta V_I = -\frac{qp}{\varepsilon\varepsilon_0}(T_{ox} - X_p) + \frac{qN}{\varepsilon\varepsilon_0}(T_{ox} - X_n).$$

Измеряя ВАХ МДП-структур при положительной и отрицательной полярностях металлического электрода, можно по сдвигу ВАХ после

термополевых, радиационных, ионноплазменных или инжекционных воздействий определять положение центроида заряда в диэлектрике, а следовательно, и плотность заряда.

При осуществлении сильнополевой туннельной инжекции происходит заполнение электронных и дырочных ловушек, локализованных в диэлектрической пленке. По изменению напряжения на МДП-структуре в процессе инжекции или прерывая процесс инжекции, используя методы вольт-фарадных характеристик или ВАХ-фотоинжекции, определяют заряд диэлектрика и получают зависимость заряда, захваченного на ловушки в диэлектрической пленке Q_{ox}, от величины заряда, инжектированного в диэлектрик, $Q_{inj} = \int_0^t J_n \mathrm{d}t$. Анализируя экспериментальную зависимость $Q_{ox} = f(Q_{inj})$ и используя соответствующую теоретическую модель, описывающую кинетику заполнения ловушечных центров, определяют сечение захвата ловушек.

Во многих случаях для описания процессов заполнения ловушечных центров используют простую модель, основанную на следующем уравнении:

$$Q_{ox}(t) = \sum_i Q_{oi}\left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma_i Q_{inj}(t)}{q}\right)\right],$$

где Q_{oi} — плотность заряда в оксиде при полном заполнении ловушек с сечением захвата σ_i.

Затем с учетом экспериментальной зависимости $Q_{ox} = f(Q_{inj})$ строят график $\ln(\mathrm{d}Q_{ox}/\mathrm{d}t)$ как функцию от величины инжектированного заряда. Величина сечения захвата σ_i находится из наклона прямой $\ln(\mathrm{d}Q_{ox}/\mathrm{d}t) = f(Q_{inj})$ на конечном участке $Q_{ox}(t)$, а величина Q_{0i} — из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси $\ln(\mathrm{d}Q_{ox}/\mathrm{d}t)$. Затем, построив график функции $Q_{oi}[1 - \exp(-\sigma_i Q_{inj}(t)/q)]$ и проведя вычитание его из кривой $Q_{ox}(t)$, получают новую зависимость, из которой по аналогичной схеме могут быть найдены параметры Q_{oi} и σ_i для ловушек со все большими сечениями захвата.

Одним из основных методов контроля дефектности МДП-структур, применяемых в условиях массового производства интегральных схем, является *метод измерения напряжения пробоя* $V_{пр}$, поскольку он удовлетворяет большинству требований к методам контроля, используемым в современном производстве МДП-БИС. Измерения напряжения пробоя производятся в нормальных условиях и могут быть сравнительно легко автоматизированы, средства измерения $V_{пр}$ могут работать в составе

автоматизированных систем контроля качества производства. Применение данного метода позволяет обеспечить экспрессность контроля, причем обработка экспериментальных данных не требует применения сложного математического аппарата. Достоинством измерения напряжения пробоя как метода контроля дефектности подзатворного диэлектрика является и то, что в этом случае получают количественную характеристику качества процесса получения диэлектрика МДП-БИС. Кроме того, результаты измерения $V_{пр}$ позволяют не только производить разбраковку структур, но и прогнозировать их надежность, что особенно важно при изготовлении схем специального назначения.

Одним из наилучших способов фиксирования напряжения пробоя, с точки зрения неразрушаемости, является определение напряжения пробоя при достижении током, идущим через структуру, определенной величины, также имеется возможность точно определять энергетическую нагрузку структуры. Измерение напряжения пробоя при этом производится для МДП-структур, содержащих грубые дефекты, оказывающие существенное влияние на ВАХ, на стадии развития пробоя, а для МДП-структур, не содержащих грубых дефектов, на участке ВАХ, соответствующем сильнополевой туннельной инжекции. Кроме того, данный способ позволяет менять уровень воздействия на структуру и может использоваться для создания определенных токовых перегрузок. Напряжение, измеренное таким способом, не является, строго говоря, напряжением пробоя структуры, поэтому оно в дальнейшем будет называться напряжением микропробоя. Этот термин применяется в отраслевых стандартах, русскоязычной патентной и научно-технической литературе. В англоязычной научно-технической литературе данный параметр называется «leakage voltage», что в переводе означает «напряжение, соответствующее заданному току утечки». При реализации других способов фиксирования напряжения пробоя энергия, выделяющаяся в тонкопленочном диэлектрике, определяется в основном свойствами исследуемых структур и в меньшей степени зависит от параметров измерительного устройства, что затрудняет обеспечение режимов неразрушающего контроля напряжения пробоя.

Наряду с дефектностью изоляции, которая оценивается распределениями структур по напряжению пробоя или микропробоя, в последнее десятилетие для оценки качества МДП-структур и технологических процессов их получения стали использовать такую характеристику, как зарядовая дефектность. Она оценивается по распределениям МДП-структур по заряду, инжектированному в диэлектрик до пробоя образца, и

позволяет определить наличие в МДП-структурах локальных областей с аномально низкой зарядовой стабильностью, которые делают их потенциально ненадежными.

Метод *контроля дефектности зарядовой стабильности по заряду*, инжектированному в диэлектрик до пробоя, позволяет выявлять МДП-структуры с локальными неоднородностями, обусловленными повышенной зарядовой нестабильностью. Данные дефекты могут определяться как локальным повышением плотности тока в области дефекта, так и аномальными характеристиками накопления зарядов в диэлектрике: сечениями захвата носителей; концентрацией электронных и дырочных ловушек. Однако этот метод контроля заряда не позволяет оценивать характеристики структур, имеющих дефекты изоляции, оказывающие существенное влияние на ВАХ МДП-структур. Такие структуры будут иметь минимально фиксируемый заряд, инжектированный до пробоя, независимо от параметров дефектов изоляции.

Различная направленность методов контроля диэлектрических слоев приводила к тому, что значительная доля структур с дефектами, ухудшающими изолирующие свойства, и с локальной повышенной нестабильностью зарядов диэлектрика выпадала из рассмотрения. Было затруднено сопоставление, а следовательно, и интерпретация результатов контроля, полученных различными методами. Причем в большинстве случаев параметры дефектности изоляции и зарядовой стабильности не могли быть определены на одной и той же структуре.

Данные трудности могут быть сняты, если исследовать явления дефектности изоляции и зарядовой стабильности с использованием одного метода, позволяющего оценивать как характеристики дефектов, ухудшающие изолирующие свойства, так и процессы зарядовой нестабильности и комплексно характеризовать МДП-структуру.

В качестве такого метода применяется *сильнополевая туннельная инжекция заряда в диэлектрик*, проводимая в режиме постоянного тока. В отличие от лавинной, режимы туннельной инжекции не зависят от характеристик области пространственного заряда полупроводника и определяются только параметрами границ раздела и самого диэлектрика. Использование туннельной инжекции позволяет точно дозировать инжекционную нагрузку структур и не требует создания специальных структур с инжекторами, т.е. она может проводиться в процессе формирования подзатворного диэлектрика до проведения металлизации.

Для реализации единого подхода к контролю дефектности изоляции и дефектности зарядовой стабильности был разработан метод *управляемой*

токовой нагрузки, основанный на анализе временной зависимости напряжения на МДП-структуре при подаче на нее токовой нагрузки [39]. Данный метод основан на распространении возможностей метода контроля дефектности диэлектрических слоев по измерениям напряжения микропробоя на участок сильнополевой туннельной инжекции ВАХ, реализации измерения напряжения микропробоя в рамках метода инжекции заряда в диэлектрик импульсом постоянного тока и расширения информативности данного метода в области низких и высоких полей.

Временные диаграммы токов и напряжений в предлагаемом методе приведены на рис. 2.8 (I_C – емкостной ток; I_{inj} – ток инжекции). Первоначально МДП-структуру заряжают импульсом постоянного тока, переводя ее в состояние аккумуляции или глубокой инверсии (см. рис. 2.8, участок *1*). Затем полярность токового импульса изменяют на противоположную и структура начинает перезаряжаться (см. рис. 2.8, участок *2*). На этом участке из временной зависимости напряжения на структуре $V_I(t)$ можно получить зависимость емкости от напряжения, которая будет являться низкочастотной вольт-фарадной характеристикой.

Емкость МДП-структуры будет обратно пропорциональна производной временной зависимости напряжения на структуре от времени. При заряде МДП-структуры импульсом постоянного тока I_0 временная зависимость поверхностного потенциала φ_S(t) будет описываться выражением:

$$\varphi_S(\tau) = V_1(\tau) - I_0 C_i^{-1} \cdot \tau + A, \quad (2.2)$$

где τ – время; C_i – емкость диэлектрика; A – постоянная интегрирования, определяемая так же, как в методе низкочастотных ВФХ.

Использование (2.2) позволяет получить зависимость поверхностного потенциала от напряжения на структуре без применения интегрирования, необходимого для метода низкочастотных ВФХ. Из зависимости напряжения на структуре от времени может быть также определена дифференциальная плотность поверхностных состояний.

Применение известных методик нахождения параметров МДП-структур по низкочастотным ВФХ позволяет определить при заряде МДП-структуры постоянным током в области низких полей: напряжение плоских зон, напряжение инверсии, эффективный заряд диэлектрика, емкость диэлектрика, толщину диэлектрической пленки.

В области сильных электрических полей (см. рис. 2.8, участок *3*), когда начинается инжекция заряда в диэлектрик, учет заряда емкости

МДП-структуры позволил значительно расширить возможности метода постоянного тока. Из зависимости напряжения на структуре от времени определяются временные зависимости заряда, инжектированного в диэлектрик, и туннельного тока на всех этапах инжекции от стадии заряда емкости МДП-структуры до пробоя образца. Из временных зависимостей тока инжекции и напряжения на образце может быть получена ВАХ на участке туннельной инжекции, из которой при построении ее в координатах Фаулера–Нордгейма можно определить высоту потенциального барьера на инжектирующей границе раздела и толщину диэлектрика. Минимальный уровень тока полученной ВАХ ограничен точностью измерений, а максимальный – значением I_0. Из временных зависимостей напряжения на МДП-структуре на стадии инжекции, когда весь ток, пропускаемый через образец, является током инжекции, определяют сечения захвата зарядовых ловушек, изменение эффективного заряда диэлектрика, заряд, инжектированный до пробоя. В области высоких полей определяется также напряжение микропробоя.

Далее осуществляется инжекция в диэлектрик требуемой величины заряда, а изменение напряжения на МДП-структуре (см. рис. 2.8, участок *4*) характеризует явления зарядовой деградации. Затем проводится ступенчатое уменьшение амплитуды токового воздействия (см. рис. 2.8, участок *5*). В результате удается измерить ВАХ сразу после сильнополевого воздействия и получить более полную картину зарядовой деградации диэлектрика.

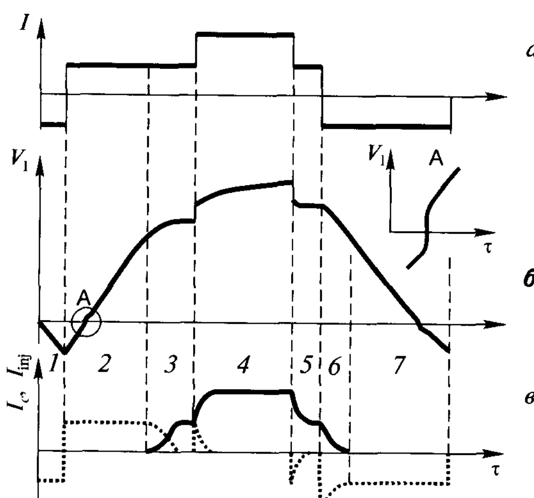


Рис. 2.8. Временные зависимости токов и напряжений в методе управляемой токовой нагрузки

На следующем участке полярность токовой нагрузки изменяют на противоположную и начинается перезарядка МДП-структуры (см. рис. 2.8, участок *6*). Емкость МДП-структуры начинает разряжаться током постоянной величины. Временные зависимости напряжения на структуре в области высоких и низких полей (см. рис. 2.8, участок *7*) при разряде емкости позволяют определять, с использованием рассмотренных методик, те же параметры МДП-структуры, что и при заряде емкости. Это дает возможность оценить изменение характеристик МДП-структур под действием туннельной инжекции в одном измерительном цикле.

Такой способ получения ВФХ и ВАХ характеристик, в рамках одного метода, позволил контролировать параметры зарядовой деградации сразу после туннельной инжекции, снизив влияние релаксационных процессов. Последующая реализация предложенного алгоритма при противоположной полярности токовых воздействий позволяет определить плотность, сечение захвата зарядовых ловушек и положение центроида заряда в диэлектрике.

При применении метода сильнополевой туннельной инжекции в режиме постоянного тока подзатворный диэлектрик характеризуется совмещенными гистограммами распределения структур по напряжению микропробоя $V_{мп}$ и по заряду, инжектированному в диэлектрик Q_{inj}^{BD} (рис. 2.9).

Гистограммы распределения структур по заряду, инжектированному до пробоя, построены для МДП-структур из главного пика гистограммы распределения по напряжению микропробоя. Построение таких совмещенных гистограмм наглядно показывает как характеристики дефектности изоляции диэлектрика МДП-структур, так и характеристики дефектности зарядовой стабильности и комплексно характеризуют качество подзатворного диэлектрика.

Туннельная инжекция заряда в диэлектрик может осуществляться как в режиме постоянного тока, так и в режиме постоянного напряжения. В первом случае в процессе инжекции постоянным остается катодное электрическое поле, а во втором – анодное. Поскольку на процессы накопления зарядов диэлектрика существенное влияние оказывают локальные электрические поля и их изменение в ходе инжекции, то в общем случае изменение зарядового состояния диэлектрика должно зависеть от режима инжекции носителей. В МДП-структурах с SiO_2 в сильных электрических полях для инжекции в диэлектрик одной и той же величины

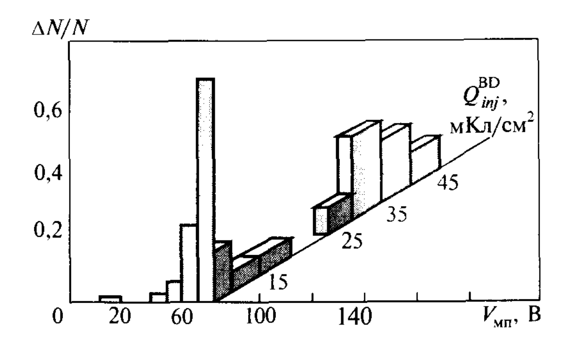


Рис. 2.9. Совмещенные гистограммы распределения МДП-структур по напряжению микропробоя и по заряду, инжектированному до пробоя

заряда при постоянном напряжении требуется меньшее время, по сравнению с режимом постоянного тока. Режим инжекции заряда постоянным напряжением для МДП-структур с SiO_2 является более жестким, поскольку он приводит к бóльшей зарядовой деградации диэлектрика и увеличивает вероятность пробоя структуры.

При сильнополевой инжекции заряда в диэлектрик МДП-структур, содержащий электронные ловушки, например SiO_2-ФСС (фосфорносиликатное стекло), в режиме постоянного напряжения наблюдается меньшая полевая зависимость напряжений сдвига ВАХ, чем в режиме постоянного тока. Следовательно, режим постоянного тока для таких структур является более жестким по сравнению с режимом постоянного напряжения, в то же время использование этого режима позволяет в несколько раз уменьшить время проведения инжекционных исследований. Однако особенности режимов инжекции заряда в диэлектрик в настоящее время не всегда учитываются при проведении инжекционных исследований и интерпретации полученных результатов.

Из проведенного анализа сильнополевой туннельной инжекции в МДП-структурах следует, что из ВАХ и временных зависимостей напряжения на структурах могут быть определены: высота потенциального барьера на инжектирующей границе раздела; толщина диэлектрика; положение центроида заряда диэлектрика; плотность захваченного заряда; сечения захвата электронных или дырочных ловушек. Важной отличительной чертой сильнополевой туннельной инжекции заряда в диэлектрик является то, что она позволяет оценивать как изолирующие характеристики диэлектрических слоев, так и зарядовые. Это дает возможность при использовании сильнополевой туннельной инжекции в исследованиях и контроле инжекционностойких диэлектрических пленок в МДП-системах осуществить единый подход к изучению дефектности изоляции и дефектности зарядовой стабильности.

Процессы деградации МДП-систем в сильных электрических полях

Сильные электрические поля, туннельная инжекция носителей оказывают существенное влияние на зарядовое состояние МДП-структур. Повышение интереса к исследованию процессов зарядовой нестабильности МДП-структур в условиях инжекции носителей в настоящее время связано с тем, что с повышением степени интеграции МДП-БИС происходит уменьшение длины каналов и толщины подзатворного диэлектрика интегральных МДП-транзисторов. Поэтому возрастает роль процессов в МДП-структурах, связанных с влиянием сильных электрических полей.

Сильнополевая инжекция заряда в подзатворный диэлектрик МДП-структур сопровождается их постепенной деградацией, заканчивающейся пробоем диэлектрика. Инжекционная деградация является одной из основных причин отказов полупроводниковых приборов с МДП-структурой, работающих в критических режимах – при повышенных напряжениях, в условиях лавинной или туннельной инжекции, ионизирующего облучения, импульсного магнитного поля и т. д. Все это обусловливает повышенное внимание, уделяемое в последнее время изучению процессов инжекционной деградации в МДП-системах.

При деградации МДП-систем с термической SiO_2 в качестве диэлектрика при сильнополевой инжекции заряда наблюдается, как правило, захват заряда в оксиде, возрастание концентрации поверхностных состояний, изменение генерационно-рекомбинационных характеристик поверхности кремния и т. д. В результате многолетних теоретических и экспериментальных исследований установлено, что при протекании тока туннельной инжекции наблюдаются следующие основные процессы: происходит захват электронов на уже существующие и вновь создаваемые ловушки; наблюдается накопление положительного заряда; возрастает плотность поверхностных состояний.

Главным механизмом, определяющим зарядовую деградацию пленки SiO_2 при сильнополевой туннельной инжекции, является накопление в ней положительного заряда. Изучению данного заряда посвящено большое количество работ, поскольку он не только приводит к зарядовой нестабильности диэлектрика, но и, по всей видимости, является ответственным за пробой диэлектрической пленки. Однако до настоящего времени механизм генерации положительного заряда не нашел своего окончательного объяснения. Это связано, с одной стороны, с отсутствием надежных и исчерпывающих экспериментальных данных, что выражается в противоречиях между публикуемыми результатами. Считается, что положительный заряд локализован у границы раздела, в то время как другие авторы предполагают, что положительный заряд накапливается в объеме SiO_2. С другой стороны, факторами, усложняющими анализ экспериментальных данных, являются захват электронов на ловушки, протекающий одновременно с генерацией положительного заряда, и увеличение плотности поверхностных состояний. В результате, параметры и характеристики положительных зарядов, наблюдавшихся в различ-

9 – 6928

ных работах, имеют принципиальные отличия, что может быть также связано с отличиями экспериментальных образцов и технологий их получения. В ряде работ образующийся при протекании инжекционных токов положительный заряд идентифицировался как «аномальный» положительный заряд. Он локализован у границы раздела $Si-SiO_2$. Этот заряд не уничтожается электронами, захватываемыми в оксиде, и может разряжаться или заряжаться почти реверсивно с большой постоянной времени, при приложении положительного или отрицательного смещения, соответственно. Поэтому данному «аномальному» компоненту положительного заряда часто дается название — медленные состояния.

Существует несколько теоретических моделей, объясняющих образование положительного заряда. Достаточно широко используется модель, основанная на явлении межзонной ударной ионизации. Предполагается, что инжектированные в диэлектрик электроны, попадая в зону проводимости, по мере своего движения могут достичь энергии, равной или бульшей энергии запрещенной зоны двуокиси кремния, после чего они способны вызвать межзонную ударную ионизацию, в результате которой образуется электронно-дырочная пара с низкоэнергетическим электроном. Образовавшиеся таким образом дырки под действием приложенного электрического поля движутся к катоду и образуют в прикатодной области положительный заряд. Однако образование положительного заряда в тонких диэлектрических пленках, в электрических полях < 6 МВ/см и недостаточных для возникновения межзонной ударной ионизации, потребовало привлечения других теоретических моделей, объясняющих генерацию положительного заряда.

В работах М. Фишетти была предложена модель, в которой предполагается, что инжектированные в диэлектрик электроны вызывают возбуждение электронно-дырочной подсистемы SiO_2, в результате чего в ней могут происходить структурные изменения, приводящие к появлению положительного заряда. Для объяснения генерации положительного заряда наряду с механизмом межзонной ударной ионизации привлекался механизм ловушечно-зонной ударной ионизации, требующий для своей реализации наличия электронов с энергией, большей или равной глубине ловушки.

Накопление положительного заряда связывают также с инжекцией в диэлектрик МДП-систем дырок и последующим их захватом на ловушки в SiO_2. Причем инжекция дырок может происходить за счет возбуждения дырочной подсистемы под действием облучения светом и снижения высоты потенциального барьера для туннелирования дырок из контактов. Появление дырок в двуокиси кремния в сильных электрических полях связывается также с их генерацией в результате взаимодействия инжектированных электронов с анодной границей раздела.

Важную роль как в процессе роста термической двуокиси кремния, так и в процессе зарядовой деградации МДП-систем в условиях сильнополевой туннельной инжекции играет водород. В процессе формирования оксида водород устраняет дефектные состояния в объеме SiO_2 и на границах раздела, насыщая оборванные связи кремния или кислорода. Инжектированные и разогретые в двуокиси кремния электроны могут вызывать перераспределение водорода, вследствие выбивания его со связей и миграции к границе диэлектрик—полупроводник. При этом могут образовываться дефекты в объеме SiO_2 и на границе $Si-SiO_2$. Г. Гэдияном предложена теоретическая модель для описания поведения водорода при инжекции электронов из контактов в тонких пленках SiO_2 в сильных полях, учитывающая создание ловушек за счет выбивания горячими электронами водорода с оборванных связей SiO и Si и захват на них электронов и дырок. Показано, что при напряженности электрического поля 4 МВ/см интенсивный рост плотности захваченного заряда в диэлектрике наблюдался при инжекции заряда $> 5 \cdot 10^{-3}$ Кл/см^2.

В последнее время в результате экспериментальных и теоретических исследований деградационных явлений в двуокиси кремния [40, 41] получены новые данные о распределении горячих электронов в SiO_2 по энергии, которые позволили уточнить описание сильнополевого переноса и ударной ионизации в двуокиси кремния. На рис. 2.10 показано распределение электронов, инжектированных в двуокись кремния, по энергии. Как видно из рисунка, в распределениях наблюдаются высокоэнергетические хвосты, способные вызвать межзонную ударную ионизацию в двуокиси кремния. На основе этих данных в [40] предложена теория сильнополевого переноса электронов и ударной ионизации в двуокиси кремния. Согласно этой теории, за сильнополевую деградацию пленок SiO_2 ответственны два основных механизма. Первый механизм заключается в создании в оксиде ловушек и появляется, когда электрон с энергией больше чем 2 эВ (относительно дна зоны проводимости оксида) освобождает водород из состояний дефектов около анодной границы раздела [41]. Затем этот водород может перемещаться к границе катод-оксид и генерировать поверхностные состояния. Данный механизм становится заметным после инжекции заряда $> 10^{-3}$ Кл/см^2.

Второй механизм заключается в том, что при туннельной инжекции электронов по Фаулеру—Нордгейму в полях больше 6,5 МВ/см при тол-

щине оксида больше 30 нм на энергетическом распределении горячих электронов появляются высокоэнергетические хвосты, способные генерировать дырки межзонной ударной ионизацией [40]. Под действием электрического поля эти дырки движутся к катоду, приводя к образованию объемного положительного заряда и генерации поверхностных состояний. Заполненные центры захвата дырок в свою очередь могут захватывать инжектированные электроны.

Одновременно с накоплением в пленке SiO_2 положительного заряда начинает возрастать плотность поверхностных состояний. Многочисленные исследования данного явления показали, что увеличение плотности поверхностных состояний и генерация положительного заряда тесно взаимосвязаны. В работах М. Фишетти также предполагается, что ответственным за оба процесса зарядовой деградации являются одни и те же структурные нарушения в пленке двуокиси кремния у границы $Si-SiO_2$, что происходит, в основном, под влиянием электронных процессов, которые стимулируются действием электрического поля, вызывающего инжекцию заряда в диэлектрик.

Заключительной стадией зарядовой деградации МДП-систем при высокополевой инжекции заряда является пробой подзатворного диэлектрика. В результате многочисленных исследований было установлено, что определяющей причиной, приводящей к пробою диэлектрической пленки, является накопление в SiO_2 положительного заряда. На базе данного факта развиты несколько теоретических моделей, позволяющих детально описать пробой SiO_2. Так, в модели, предложенной К. Ченом и К. Ву, оксид делится на два типа площадей. Первый тип — «слабая» площадь, где в конце концов и происходит пробой, и вторая площадь — «крепкая», которая согласно предлагаемой модели составляет основную часть оксида. В то время как генерация ловушек и захват электронов происходит в обоих типах площади, захват положительного заряда наблюдается только в слабых площадях. Положительный заряд образуется в результате генерации дырок межзонной ударной ионизацией

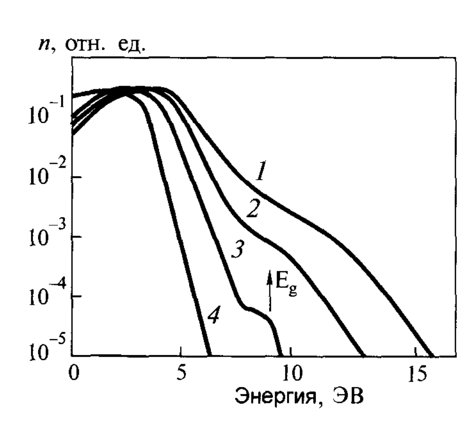


Рис. 2.10. Распределение электронов по энергии в диэлектрической пленке толщиной 50 нм для различных напряженностей электрических полей, МВ/см: *1* — 11; *2* — 9; *3* — 7; *4* — 5

и их дрейфа к катоду. Этот захваченный положительный заряд вызывает локальное увеличение электрического поля, которое увеличивает плотность инжектируемого заряда, что создает дополнительный положительный заряд. В результате возникает положительная обратная связь, которая и приводит к пробою. Более общая теоретическая модель, предложенная К. Ченом и К. Ву, отличалась тем, что, помимо межзонной ударной ионизации, учитывала процесс ловушечно-зонной ударной ионизации при генерации дырок, а также предполагала, что образующийся положительный заряд состоит не только из дырок, но и из подвижных положительных ионов.

Е. Авни и Д. Шаппиром предложена другая модель пробоя, предполагающая, что при достижении пороговой плотности генерированных нейтральных ловушек у анода происходит «усталостный» электрический пробой через новые каналы проводимости. Модели пробоя термических пленок SiO_2 на кремнии в настоящее время находятся в стадии экспериментальной проверки, постоянно корректируются и дополняются.

Захват электронов на ловушки в двуокиси кремния слабо зависит от напряженности электрического поля и определяется зарядом, инжектированным в диэлектрик. В течение всего процесса инжекции в термических пленках SiO_2 наблюдается захват электронов на ловушки. При инжекции в диэлектрик заряда до 10^{-3} Кл/см^2 в основном превалирует захват на существующие в оксиде ловушки. При продолжении процесса инжекции больше 10^{-3} Кл/см^2 электронный захват начинает определяться вновь образующимися ловушками.

Генерация электронных ловушек, наряду с генерацией положительного заряда, является ключевым фактором, определяющим деградацию и пробой оксида. Физика образования электронных ловушек еще до конца не выяснена. Главной трудностью при изучении процесса образования электронных ловушек является неспособность большинства применяемых методов исследования отдельно контролировать инжекцию электронов и дырок в оксид.

Можно выделить три основные модели образования электронных ловушек [36]: *модель генерации дырок из анода, электрохимическую модель и модель высвобождения водорода.*

Согласно первой модели электроны, инжектированные в оксид сильным электрическим полем или с помощью фотоинжекции, ускоряются полем в оксиде и взаимодействуют с анодом. При этом взаимодействии выделяется энергия, достаточная для генерации дырок из анода. Дырки, двигаясь в оксиде к катоду, вызывают появление нейтральных элек-

тронных ловушек, на это указывает взаимосвязь потока дырок и генерации электронных ловушек.

В электрохимической модели само электрическое поле непосредственно вызывает появление электронных ловушек, и процессы, обусловленные выделением энергии на аноде, не связаны с генерацией ловушек. Механизм образования электронных ловушек в данной модели основан на взаимодействии диполей в оксиде с электрическим полем.

Модель высвобождения водорода, которая уже частично рассматривалась выше, основана на том, что инжектированные посредством туннелирования в оксид электроны достигают анода с энергией, достаточной для высвобождения водорода у анодной границы. Диффундируя сквозь оксид, освободившийся водород создает электронные ловушки. Преимущество этой модели в том, что электронные ловушки, аналогичные образующимся при стрессовом туннельном токе, появляются и при обработке структур водородной плазмой. Вместе с тем и эта модель не может объяснить некоторые экспериментальные результаты.

Для МДП-систем с двухслойным диэлектриком SiO_2–ФСС (фосфорно-силикатное стекло) зарядовая деградация при инжекционных нагрузках имеет ряд принципиальных отличий. При сильнополевой инжекции заряда в полях 7...8 МВ/см наблюдается накопление отрицательного заряда, которое связывается с захватом инжектированных электронов на границе SiO_2–ФСС или в самой пленке ФСС. Известно, что как при пассивации двуокиси кремния ФСС, так и при ионной имплантации создаются электронные ловушки, но природа их до конца не определена. В одних работах предполагается, что инжектированные в диэлектрик электроны захватываются положительно заряженными группами, образуемыми атомами фосфора при вплавлении P_2O_5 в тетраэдрическую решетку двуокиси кремния. Число положительно заряженных групп может составлять около 1 % от числа атомов кремния в SiO_2. В других работах отмечается, что воздействие полярных молекул PCl_3 и $POCl_3$ в процессе получения пленки ФСС на решетку SiO_2 может привести к разрыву химических связей между тетраэдрами и, как следствие, появлению электронных ловушек, локализованных на границе раздела SiO_2–ФСС. Появление электронных ловушек в слоях двуокиси кремния, в которые фосфор вводился ионной имплантацией, связывалось также с образованием связей P–Si.

При увеличении электрических полей > 9 МВ/см в двухслойном диэлектрике SiO_2–ФСС происходит смена механизма образования отрицательного заряда на генерацию положительного. Данное явление не нашло однозначного объяснения. В одних работах оно объяснялось усиливающейся ролью ударной ионизации дырок в SiO_2 при увеличении поля, в других – взаимодействием горячих электронов с энергетическими уровнями дефектов в запрещенной зоне SiO_2, образованием положительно заряженных E^x-центров, перемещающихся в направлении границы раздела Si–SiO_2 .

В МДП-системах с большей толщиной ФСС наблюдается при одном и том же заряде, инжектированном в диэлектрик, меньшее возрастание плотности поверхностных состояний на границе Si–SiO_2. Этот эффект связывался с влиянием пассивации двуокиси кремния на межфазовую границу раздела Si–SiO_2. Однако механизм такого влияния предложен не был.

В [42] приведены результаты исследования влияния толщины пленки ФСС на накопление отрицательного заряда для толщины 1...16 нм. Показано, что с ростом толщины происходит увеличение плотности отрицательного заряда, накопленного при туннельной инжекции. Однако зависимости процессов зарядовой нестабильности системы Si–SiO_2–ФСС от толщины слоя ФСС еще до конца не исследованы.

Накопление отрицательного заряда в МДП-структурах с двухслойным диэлектриком SiO_2–ФСС вносит существенные коррективы в модели пробоя, развитые для термических пленок SiO_2. Во-первых, необходимо учитывать перераспределение электрических полей внутри диэлектрика. Во-вторых, наличие пленки ФСС может существенно изменить кинетику накопления положительного заряда в пленке SiO_2.

Таким образом, неоднозначность приводимых в литературе экспериментальных данных, характеризующих зарядовую деградацию МДП-систем на основе двуокиси кремния при инжекционных нагрузках, затрудняет их анализ и создание общей теоретической модели, описывающей эти процессы. Исследования в данной области находятся лишь в стадии накопления экспериментальных данных и разработки модельных представлений. Несмотря на обилие работ, посвященных экспериментальным исследованиям зарядовой нестабильности и определению механизмов накопления зарядов в системе Si–SiO_2, и на широкое использование данных систем в микроэлектронике в качестве подзатворных диэлектриков, до настоящего времени отсутствует физико-математическая модель зарядового состояния системы Si–SiO_2, учитывающая в полной мере основные механизмы захвата носителей в двуокиси кремния, положения центроидов зарядов, напряженности локальных электрических полей, миграцию атомов и ионов водорода и т.д.

Моделирование зарядовой нестабильности в условиях сильнополевой туннельной инжекции и инжекционная модификация МДП-структур

В последние годы были разработаны несколько физико-математических моделей зарядовой деградации МДП-структур в условиях туннельной инжекции. Эти модели описывают процессы накопления заряда в диэлектрике на основе механизмов захвата носителей, учитывающих новые данные о распределении электронов по энергии в диэлектрических пленках в сильных электрических полях, и позволяют проводить сравнение зарядовой стабильности МДП-структур с различной толщиной двуокиси кремния (в том числе и многослойных), учитывать влияние изменений характеристик центров захвата, локальных электрических полей. Применение таких моделей позволяет оптимизировать параметры МДП-систем применительно к конкретным структурам МДП-ИС и БИС в рамках действующих типовых технологических процессов, а также совершенствовать технологии получения диэлектрических слоев с целью повышения устойчивости схем к токополевым, электронным и ионизационным воздействиям.

Важным вопросом при моделировании процессов зарядовой деградации в МДП-системах на основе двуокиси кремния является определение механизма накопления положительного заряда в SiO_2, в качестве которого используются: ударная межзонная ионизация в SiO_2 с образованием электронно-дырочных пар и захватом дырок на ловушки в окисле; инжекция дырок из анода; ударная ионизация ослабленных связей Si–O и Si–Si; дрейф атомов и ионов водорода и др. Как показали проведенные исследования зарядовой нестабильности МДП-структур, в условиях сильнополевой туннельной инжекции носителей при электрических полях, больших 6,5 МВ/см, необратимая деградация границы раздела, рост плотности поверхностных состояний, заряда в диэлектрике и потеря работоспособности МДП-приборов происходят при плотности инжектированного заряда $5\cdot10^{-4}$ ...$5\cdot10^{-3}$ Кл/см^2. В то же время пробой в сильных электрических полях в условиях инжекции носителей наблюдается при инжекции заряда плотностью 10^{-1}...10 Кл/см^2. Поэтому наибольший интерес для практического использования явлений инжекции представляет моделирование деградационных процессов при плотности инжектированного заряда $< 10^{-3}$ Кл/см^2. Основным механизмом накопления положительного заряда в SiO_2 в этом диапазоне инжектированного заряда является межзонная ударная ионизация [40, 41].

В качестве примера рассмотрим более подробно модель зарядовой деградации МДП-структур с толщиной двуокиси кремния 10...100 нм на начальном этапе инжекции заряда в диэлектрик, разработанную для многослойных структур и анализа процессов зарядовой деградации в локальных областях зарядовых дефектов, с аномальными характеристиками зарядовой нестабильности [43] .

В модели зарядовой деградации МДП-структуры с SiO_2 учитывались следующие механизмы изменения зарядового состояния диэлектрика: межзонная ударная ионизация в SiO_2 с образованием электронно-дырочных пар и последующим захватом дырок на ловушки в оксиде, а также захват инжектированных электронов заполненными дырочными ловушками; захват электронов на первичные электронные ловушки в SiO_2. Общее изменение напряжения на МДП-системе с SiO_2, обусловленное зарядовой деградацией при постоянном токе инжекции, равно:

$$\Delta V_I = \Delta V_p + \Delta V_i,$$

где ΔV_p и ΔV_i – изменения напряжения на МДП-структуре, обусловленные, соответственно, накоплением положительного заряда и захватом электронов на первичные ловушки в SiO_2.

Изменение напряжения, обусловленное накоплением в оксиде положительного заряда, определяется:

$$\Delta V_p = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0}(T_{ox} - X_p)p\ ,$$

где X_p – положение центроида положительного заряда, измеренное от границы Si–SiO_2; p – плотность захваченных дырок.

Плотность захваченных дырок находится путем численного решения методом Рунге–Кутта дифференциального уравнения четвертого порядка:

$$q\frac{dp}{dt} = J_n(m-1)\sigma_p(N_p - p) - J_n\sigma_n p\ ,$$

где N_p – плотность нейтральных, существующих в исходном состоянии, дырочных ловушек; σ_p – сечение захвата дырок; σ_n – сечение захвата электронов заполненными дырочными ловушками; $(m - 1)$ – коэффициент генерации дырок (m – коэффициент умножения электронов).

Сечение захвата электронов σ_n имеет полевую зависимость $\sigma_n = b_0\cdot E^{-3}$, где b_0 – параметр модели, E – напряженность электрического поля в

диэлектрике (МВ/см). Коэффициент генерации дырок рассчитывался с использованием выражений, предложенных в [6]:

$$m-1 = P_{mf}\left[\frac{E}{E_{th}^{ii}}-1\right]^4,$$

где величины порогового поля E_{th}^{ii} и коэффициента P_{mf} определяются как:

$$E_{th}^{ii} = E_{th}^{\infty}\left[1+\frac{t_1}{t_{ox}-t_d}\right]$$

и

$$P_{mf} = P_o(t_{ox}-t_d)+P_1\frac{1}{t_{ox}-t_d},$$

где t_{ox} – толщина слоя оксида.

Для толщины оксида > 30 нм параметры, входящие в выражения для E_{th}^{∞} и P_{mf}, следующие: E_{th}^{∞} = 6,4 МВ/см; t_d = 8,2 нм; t_1 = 1,56 нм; $P_o = 9\cdot10^{-3}$ нм$^{-1}$; P_1 = 3 нм.

При толщине SiO_2 < 30 нм : E_{th}^{∞} = 3,8 МВ/см; t_d = 1,5 нм; t_1 = 21,6 нм; P_o = 0; P_1 = 5,5 нм.

Изменение напряжения на МДП-структуре, обусловленное захватом электронов на первичные (существовавшие в исходном состоянии) ловушки SiO_2, определяется следующим выражением:

$$\Delta V_t = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0}(T_{ox}-X_n)N_t\left[1-\exp\left(-\frac{\sigma_t J_n t}{q}\right)\right],$$

где X_n – положение центроида заряда, измеренное от границы $Si-SiO_2$; σ_t – сечение захвата первичных ловушек; N_t – плотность первичных электронных ловушек.

На основе рассмотренной модели зарядовой деградации МДП-структур $Si-SiO_2-Al$ в [43] была предложена модель зарядовой нестабильности МДП-структур с двухслойным диэлектриком SiO_2–ФСС, в которой наряду с процессами зарядовой нестабильности в двуокиси кремния учитывался также захват электронов на ловушки в ФСС.

Общее изменение напряжения на МДП-структуре $Si-SiO_2$–ФСС–Al, обусловленное зарядовой деградацией, при постоянном токе инжекции описывается следующим выражением:

$$\Delta V_I = \Delta V_p + \Delta V_i + \Delta V_{pg},$$

где ΔV_{pg} – изменение напряжение на МДП-структуре, обусловленное захватом электронов на ловушки в ФСС.

Поскольку, согласно экспериментальным данным, за накопление отрицательного заряда в пленке ФСС ответственны электронные ловушки двух типов с различными сечениями захвата, то изменение напряжения на МДП-структуре в результате захвата электронов в пленке ФСС определяется как:

$$\Delta V_{pg} = \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_o}(T_{ox}-X_{pg})\left\{N_{pg1}\left[1-\exp\left(-\frac{\sigma_{pg1}J_n t}{q}\right)\right]+N_{pg2}\left[1-\exp\left(-\frac{\sigma_{pg2}J_n t}{q}\right)\right]\right\},$$

где N_{pg1} и N_{pg2} – плотности электронных ловушек первого и второго вида; σ_{pg1} и σ_{pg2} – сечения захвата ловушек первого и второго вида; X_{pg} – положение центроида отрицательного заряда в ФСС, измеренное от границы $Si-SiO_2$.

Электроны туннелируют сквозь потенциальный барьер и под действием электрического поля перемещаются к аноду, при этом часть высокоэнергетических электронов участвует в межзонной ударной ионизации, генерируя дырки, образующие положительный заряд. Часть инжектированных электронов захватывается на электронные ловушки в SiO_2 и ФСС. Положительный заряд локализуется вблизи границы раздела Si– SiO_2 на расстоянии ≅ 5 нм. Предполагая, что первичные ловушки расположены равномерно в объеме диэлектрика, считаем, что центроид заряда, обусловленного захватом электронов на эти ловушки X_n располагается в середине слоя диэлектрика. Заряд электронов, захваченных ловушками в ФСС, локализуется на расстоянии X_{pg} от границы раздела полупроводник–диэлектрик.

В результате зарядовой деградации электрическое поле в объеме диэлектрика становится неоднородным. Накопление отрицательного заряда захваченных электронов в пленке ФСС достаточно большой плотности ~10^{-6} Кл/см^2 вызывает резкое возрастание анодного электрического поля в пленке ФСС. Так как процесс межзонной ударной ионизации имеет полевую зависимость, то присутствие сильного электрического поля в ФСС требует отдельного рассмотрения вопроса о генерации дырок в слое ФСС. Для выяснения данного вопроса и проверки рассматриваемой модели на соответствие результатам эксперимента было проведено сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей напряжения сдвига вольт-амперных характеристик ΔV_I систем $Si-SiO_2-Al$ и $Si-SiO_2$–ФСС–Al, изготовленных в одном технологическом цикле.

На рис. 2.11 приведены экспериментальные (изображенные значками) и расчетные (сплошные линии) зависимости напряжения на МДП-структурах Si–SiO_2–ФСС–Al (кривые *1, 2, 3, 7, 8, 9*) и Si–SiO_2–Al (кривые *4, 5, 6*) от заряда, инжектированного в диэлектрик, для различных амплитуд токовых воздействий. При моделировании параметры модели накопления зарядов в SiO_2 и ФСС определялись из экспериментальных зависимостей, показанных на данном рисунке.

Если параметры межзонной ударной ионизации в ФСС принимались равными параметрам в SiO_2, то расчетные кривые (*7, 8, 9*) для структур Si–SiO_2–ФСС–Al значительно отличались от экспериментальных. Это указывает на то, что в слое ФСС, напряженность электрического поля в котором достигает 11 МВ/см, должно наблюдаться существенное ослабление генерации дырок межзонной ударной ионизацией. Это может быть связано с изменением распределения горячих электронов по энергии в пленке ФСС, по сравнению с SiO_2, и, как следствие, уменьшением вероятности протекания процесса межзонной ударной ионизации в ФСС, а также с уменьшением времени жизни дырок в ФСС. На основе сопоставления результатов численного моделирования с экспериментальными зависимостями была проведена оценка порогового поля ударной ионизации в ФСС, характеризующая напряженность электрического поля в диэлектрике, при которой в распределении электронов по энергии появляются высокоэнергетические хвосты с энергией большей ширины запрещенной зоны SiO_2 [43]. Для совпадения результатов расчета с экспериментальными данными пороговое поле ударной ионизации в ФСС должно быть ≥ 9,8 МВ/см (см. рис. 2.11, кривые *1, 2, 3*).

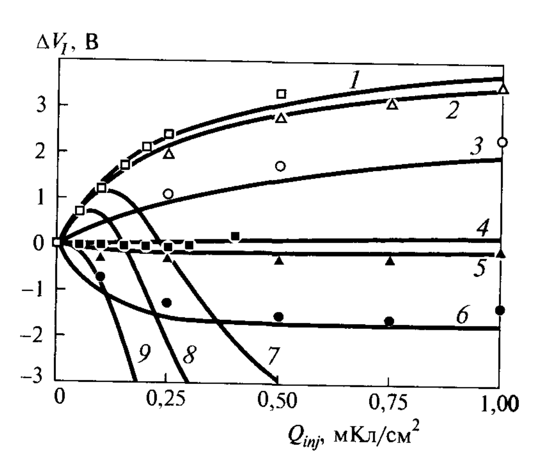


Рис. 2.11. Зависимости напряжения сдвига ВАХ МДП-систем от инжектированного в диэлектрик заряда при различных плотностях тока, А/см^2:
1, 4, 7 – 10^{-7}; *2, 5, 8* – 10^{-6}; *3, 6, 9* – 10^{-5}

Анализ модели зарядовой деградации и сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными подтверждают, что при сильнополевой инжекции электронов из кремния импульсами постоянного тока полевая зависимость кинетики изменения напряжения на МДП-структуре Si–SiO_2–ФСС–Al обусловлена накоплением положительного заряда в пленке двуокиси кремния.

На основе рассмотренных моделей зарядовой нестабильности МДП-структур были разработаны модели, позволяющие исследовать процессы зарядовой нестабильности в локальных областях, в том числе и субмикронных размеров, обладающих аномальными характеристиками.

Анализ результатов работ, связанных с инжекцией носителей в сильных электрических полях по Фаулеру–Нордгейму, и исследование аналитических моделей зарядового состояния МДП-структур [43] показали, что инжекция носителей может применяться не только как метод ускоренных испытаний, но и как процесс, позволяющий целенаправленно изменять электрофизические параметры МДП-структур, т. е. осуществлять модификацию их свойств.

Модификация параметров двуокиси кремния с использованием различных методов является одним из основных направлений совершенствования характеристик диэлектрических слоев. Используя воздействия различного вида, такие как ионноплазменные, радиационные, магнитоимпульсные, сильнополевые, лазерные, рентгеновские, ультрафиолетовые и др., можно целенаправленно изменять свойства диэлектрических слоев, улучшая те или иные параметры.

Специальные виды воздействий применяются не только для направленного изменения электрофизических свойств МДП-структур, но и для выявления дефектов диэлектрика и границы раздела диэлектрик–полупроводник, в том числе и зарядовых. Установлено, что воздействие импульсным магнитным полем (амплитуда 0,1...0,2 МА/м, длительность импульса 30 мкс) в течение 20 с позволяет существенно, почти в три раза повысить плотность зарядовых дефектов, выявляемую с помощью гистограмм зарядовой стабильности. Кроме того, воздействие импульсным магнитным полем вызывает у МДП-структур появление достаточно больших флуктуаций плотности заряда в диэлектрике. Эти флуктуации наиболее значительны в области микродефектов, характеризующихся повышенной концентрацией напряженных Si–Si и Si–O связей у границы раздела Si–SiO_2.

Для отбраковки потенциально ненадежных МДП-структур применяется также радиационно-термическая обработка, заключающаяся в воздействии на образцы гамма-квантов Co^{60} дозой в несколько десятков крад и с последующей термообработкой при температурах 150...200 °С. Облучение гамма–квантами активизирует процессы зарядовой нестабильности в областях дефектов и повышает количество выявляемых дефек-

тов в 5–6 раз. Термообработка предназначена для отжига радиационно-индуцированного заряда в МДП-структурах.

Наряду с выявлением потенциально ненадежных МДП-структур радиационные и ультрафиолетовые излучения могут использоваться для корректировки пороговых напряжений МДП-транзисторов. Рентгеновское излучение с энергией 10...20 кэВ может применяться для изменения термостабильного заряда в слоях двуокиси кремния с пятивалентной примесью. Для МДП-структур с поликремниевыми затворами, легированными фосфором, неотжигаемая часть изменения порогового напряжения составляет 30...70 % от общего изменения порогового напряжения при облучении. Корректировка пороговых напряжений может производиться и с использованием комбинированного воздействия рентгеновского и ультрафиолетового излучений. Воздействие ультрафиолетового излучения с энергией 4...6 эВ на МДП-структуры позволяет регулировать величину неотжигаемой части изменения порогового напряжения. Для корректировки пороговых напряжений может применяться и гамма-излучение.

Создание полевых приборов на основе МДП-структур, параметрами которых можно было бы управлять после их изготовления, открывает новые возможности для применения их в микроэлектронике. Одним из перспективных методов управления пороговым напряжением МДП-транзисторов является изменение зарядового состояния подзатворной системы, включающей в себя подзатворный диэлектрик с электронными ловушками, заполнение которых производится с использованием сильнополевой туннельной инжекции.

Инжекционная модификация может применяться как для создания полупроводниковых приборов на основе МДП-структур с изменяемыми параметрами, так и являться одним из методов создания регулярного наноразмерного рельефа встроенного заряда вдоль межфазовой границы раздела диэлектрик–полупроводник, который позволит создавать квантоворазмерные элементы наноэлектроники – квантовые ямы, точки, проволоки, сверхрешетки [44].

В последние годы для корректировки и изменения зарядового состояния полевых приборов и интегральных схем на основе МДП-структур в процессе их изготовления были разработаны методы, использующие ультрафиолетовое, рентгеновское и гамма-излучения. Основным недостатком данных методов является то, что при их применении воздействие осуществляется на все приборы, находящиеся на пластине. Это исключает возможность индивидуальной подгонки пороговых напряжений. Кроме того, они не являются экологически чистыми и требуют для своего применения достаточно сложного оборудования.

Основными проблемами при создании диэлектрических пленок для полупроводниковых приборов на основе структур металл–диэлектрик–полупроводник, позволяющих управлять параметрами приборов после их изготовления, являются:

– создание требуемой оптимальной структуры диэлектрической пленки, обеспечивающей эффективный захват электронов на ловушки;

– определение режимов сильнополевой туннельной инжекции, позволяющих эффективно заполнять электронные ловушки при минимальном увеличении плотности положительного заряда и поверхностных состояний;

– обеспечение возможно большего времени хранения инжектированного заряда.

Для изменения зарядового состояния подзатворного диэлектрика МДП-структур использовалась сильнополевая туннельная инжекция электронов из кремниевого и алюминиевого электродов в режиме протекания постоянного инжекционного тока. В качестве подзатворного диэлектрика, содержащего электронные ловушки, использовался многослойный диэлектрик на основе двуокиси кремния и слоев ФСС. Применение данного вида диэлектрика, с одной стороны, позволило применить стандартный технологический процесс, а с другой стороны – использовать уже имеющиеся данные о процессах зарядовой деградации слоев в сильных электрических полях.

Выбор оптимальных режимов инжекции заряда и структуры многослойного диэлектрика производился на основе анализа результатов моделирования изменения зарядового состояния МДП-структур в условиях туннельной инжекции с использованием рассмотренных выше моделей.

Анализ изменения ВФХ при инжекции электронов из кремния (положительная полярность Al-электрода) показал, что наряду с накоплением отрицательного заряда в пленке ФСС, приводящего к сдвигу C–V кривых в сторону положительных напряжений, происходит увеличение плотности поверхностных состояний и, следовательно, деградации границы раздела Si–SiO_2, что может ухудшить параметры программируемых приборов. На начальном этапе инжекции электронов из Al-электрода изменение зарядового состояния МДП-структур характеризуется накоплением отрицательного заряда в пленке ФСС без увеличения плотности поверхностных состояний. Накопление отрицательного заряда в

структуре Si–SiO_2–ФСС–Al связано с захватом части инжектированных электронов на ловушки в слое ФСС.

На рис. 2.12 представлены зависимости приращения напряжения середины зоны от величины инжектированного заряда (плотность тока 0,667 мкА/см^2) при положительной (*1, 2, 3*) и отрицательной (*4, 5, 6*) полярности Al-электрода для образцов с различной концентрацией фосфора: *1, 4* – 2 %; *2, 5* – 1 %; *3, 6* – 0,7 %. С увеличением концентрации фосфора, и соответственно толщины слоя ФСС, возрастает концентрация электронных ловушек в слое ФСС, что приводит к возрастанию скорости и величины накопления отрицательного заряда (см. рис. 2.12, кривые *1* и *4*).

Поскольку центроид отрицательного заряда, накапливаемого в пленке ФСС, находится дальше дистанции туннелирования, то при инжекции электронов из кремния он оказывает практически одинаковое влияние на сдвиги ΔV_{MG} и ΔV_I. При инжекции электронов из алюминия зависимости ΔV_{MG} и ΔV_I от инжектированного заряда имеют тот же характер, что аналогичные кривые на рис. 2.12, хотя абсолютные значения ΔV_I почти на порядок превосходят абсолютные значения ΔV_{MG}, что связано с аналогичным отношением приведенных значений отрицательного заряда к инжектирующей и Si–SiO_2 границам раздела, соответственно. Таким образом, зная место локализации отрицательного заряда и измеряя приращение напряжения на МДП-структуре ΔV_I, можно контролировать изменение зарядового состояния образца в процессе сильнополевой туннельной инжекции электронов при любой полярности токового импульса, что позволяет проводить прецизионную корректировку пороговых напряжений МДП-приборов.

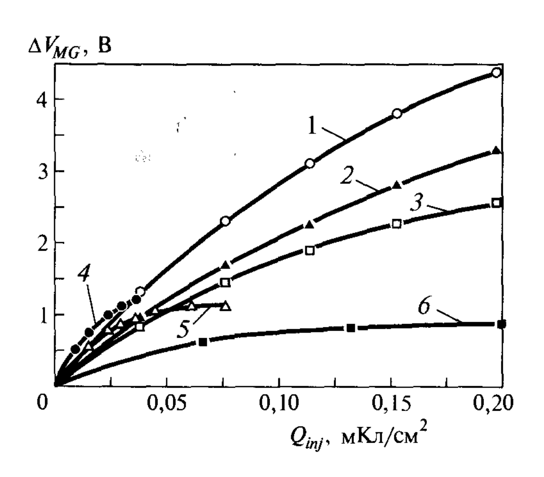


Рис. 2.12. Зависимости приращения напряжения середины зоны от величины инжектированного заряда

Установлено, что при инжекции электронов из Al-электрода накопление отрицательного заряда может происходить лишь до определенной величины, при превышении которой за счет увеличения локального электрического поля в диэлектрической пленке происходит пробой диэлектрика. Таким образом, при отрицательной полярности Al-электрода инжекция электронов позволяет увеличивать пороговое напряжение МДП-транзистора на величину до 1 В, а с возрастанием концентрации фосфора в пленке ФСС уменьшается требуемая величина инжектированного заряда для одного и того же изменения зарядового состояния МДП-структуры.

При инжекции электронов из кремния с увеличением концентрации фосфора и ростом толщины слоя ФСС увеличивается диапазон возможных изменений порогового напряжения МДП-транзисторов, который может достигать значений до 6 В. Однако для обеспечения приемлемых значений плотности поверхностных состояний величина инжектированного заряда при подгонке порогового напряжения не должна превышать 0,1 мКл/см^2. Диапазон токового воздействия при изменении зарядового состояния МДП-приборов целесообразно ограничить $10^{-8}...10^{-5}$ А/см^2. Уменьшение амплитуды токового воздействия сопровождается трудностями технической реализации в связи со значительным возрастанием времени инжекции требуемой величины заряда. Увеличение амплитуды токового воздействия приводит к значительному возрастанию вероятности пробоя образца, а при инжекции электронов из Si – к повышению плотности поверхностных состояний и генерации положительного заряда в SiO_2.

Анализ токов ТСД и релаксации отрицательного заряда в изотермических условиях показали, что при туннельной инжекции электронов в сильных электрических полях отрицательный заряд, захватывающийся в пленке ФСС, можно разделить на две компоненты, одна из которых стекает при отжиге до 473 K, а другая -- термостабильная часть заряда, которая начинает релаксировать, лишь при температурах выше 500 K. На наличие двух компонент отрицательного заряда указывает и присутствие в пленке ФСС электронных ловушек с двумя сечениями захвата [43]. Термостабильная часть отрицательного заряда в пленке ФСС наблюдалась также при ультрафиолетовом облучении структур. Это указывает на то, что для получения МДП-приборов с высокой температурной стабильностью после коррекции зарядового состояния структур их необходимо отжигать при температурах не ниже 473 K, а коррекцию параметров проводить с учетом стекания части заряда при отжиге.

В качестве опытного образца приборов с параметрами, управляемыми сильнополевой туннельной инжекцией, разработан низковольтный слаботочный *стабилитрон*, представляющий *p*-канальный МДП-транзистор, затвор которого соединен со стоком. Напряжение стабилизации

10 – 6928

таких стабилитронов определяется пороговым напряжением транзистора, а дифференциальное сопротивление – крутизной транзистора. Для этой цели можно применить специальный МДП-транзистор, имеющий длину канала 2 мкм и соотношение длины канала к ширине $2 \cdot 10^4$. Данная конструкция стабилитрона позволяет получить следующие характеристики: рабочий диапазон тока 3 мкА...5 мА, дифференциальное сопротивление < 500 Ом. Использование в низковольтном слаботочном стабилитроне в качестве подзатворного диэлектрика структур SiO_2–ФСС дает возможность изменять напряжение стабилизации путем инжекции электронов в сильных электрических полях непосредственно на готовых приборах в пределах 2...5 В. Для осуществления инжекции затвор МДП-транзистора на кристалле не соединяется со стоком.

Дальнейшее развитие работ по инжекционной модификации с использованием рассмотренных выше процессов изменения зарядового состояния МДП-структур, наряду с разработкой новых видов полевых приборов с изменяемыми параметрами, будет направлено на создание локальных областей инжекционно-индуцированного заряда диэлектрика нанометровых размеров, что откроет возможность формирования стабильных и перестраиваемых квантоворазмерных элементов полупроводниковой наноэлектроники.

МДП-технология и основные направления развития наноэлектроники

Из-за своей коммерческой значимости структура $Si–SiO_2$ вызывает громадный научный интерес. Насчитывается около 40 000 работ (начиная с 1969 г.), посвященных данной структуре [36]. Однако многие вопросы остаются невыясненными до настоящего времени: детальное понимание механизмов диффузии; взаимные реакции окисляющих и нитридирующих частиц в SiO_2; механизмы начальной стадии окисления на атомарном уровне; послеокислительные процессы и их зависимость от электрофизических свойств; структура границ раздела; образование дефектов; механизмы деградации.

Несмотря на прекрасные свойства двуокиси кремния (высокое удельное сопротивление, низкая плотность дефектов на границе раздела, высокая температура плавления, большая ширина запрещенной зоны), существуют и определенные недостатки, которые наиболее ярко проявляются с уменьшением топологических размеров, а следовательно, и толщины SiO_2. Двуокись кремния имеет относительно низкую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon_{ox} = 3,9$). Для того, чтобы эффективно управлять проводимостью канала при все уменьшающихся топологических размерах МДП-транзисторов, необходимо использовать все более тонкие слои двуокиси кремния. На рис. 2.13 показана зависимость толщины подзатворного слоя двуокиси кремния от минимального топологического размера [36]. К 2014 г. потребуются диэлектрики с эквивалентной толщиной 0,5...0,6 нм. Уже сейчас есть сведения о создании МДП-транзисторов с толщиной диэлектрика 0,8 нм. Однако при толщине < 1,2 нм слои двуокиси кремния теряют свои диэлектрические свойства. Это вызывает необходимость создания альтернативных подзатворных материалов, имеющих эквивалентную толщину < 1,2 нм. Эквивалентная толщина диэлектрика определяется как толщина слоя SiO_2 с $\varepsilon_{ox} = 3,9$, имеющего ту же емкость, что и альтернативный диэлектрик с большей величиной относительной диэлектрической проницаемости. Эквивалентная толщина подзатворного диэлектрика равна $t_{эк} = t_{диэл}\,(3,9/\varepsilon_{диэл})$. При толщине < 1,2 нм у SiO_2 увеличиваются токи утечки затвора, возрастает рассеивание носителей в канале, повышается проникновение примесей, усиливаются деградационные процессы.

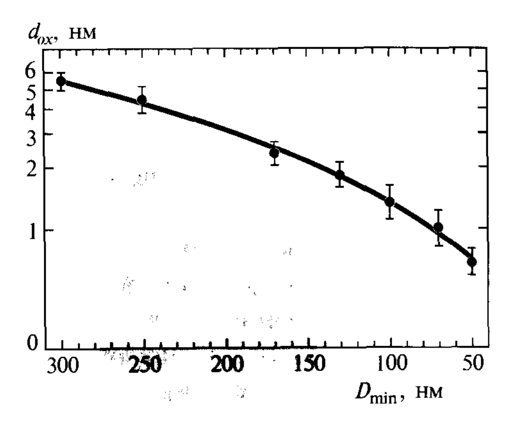


Рис. 2.13. Зависимость толщины подзатворного диэлектрика от минимального топологического размера

Основными проблемами при создании подзатворных диэлектриков на основе двуокиси кремния являются увеличение тока затвора, снижение эффективности управления каналом, снижение надежности [36].

SiO_2 имеет большую ширину запрещенной зоны ~9 эВ, низкую плотность ловушек и дефектов в объеме, что обусловливает малую величину тока утечки. При толщине $SiO_2 < 3$ нм прямое туннелирование будет преобладать над током утечки. Прямой туннельный ток экспоненциально возрастает с уменьшением толщины оксида. При уменьшении толщины оксида на 0,2 нм ток возрастает на порядок. Если за максимально допустимую плотность тока затвора принять 1 А/см^2, то минимально допустимая толщина SiO_2 составит ~1,3 нм.

Ток стока в МДП-транзисторах с ультратонким подзатворным диэлектриком возрастает с уменьшением толщины SiO_2 до 1,3 нм, а затем на-

чинает уменьшаться. Причины снижения тока стока еще до конца не выяснены, но они связаны с увеличением рассеивания носителей у границы раздела SiO_2 – поликристаллический кремний, со снижением подвижности носителей из-за влияния заряда в инверсионном слое, с электростатическим взаимодействием между зарядами в сильнолегированном затворе, истоке и стоке.

В ультратонких пленках SiO_2 может наблюдаться и снижение заряда, инжектированного до пробоя. Электроны, движущиеся через слой SiO_2, создают электронные ловушки и поверхностные состояния, накопление которых ухудшает изолирующие свойства. По данным различных авторов, предельная толщина SiO_2, обусловленная приемлемой величиной заряда, инжектированного до пробоя составляет от 1,4 до 2,2 нм. Такой разброс результатов оценок связан с различием моделей, экстраполирующих данные, полученные при относительно высоких напряжениях (2,5...4) на рабочие напряжения 1...1,2 В.

Таким образом, предельная толщина пленок SiO_2, используемых в качестве подзатворных диэлектриков, вследствие действия рассмотренных факторов составляет 1,2...1,3 нм. Следовательно, новые поколения интегральных схем, которые потребуют толщины диэлектрика < 1нм (см. рис. 2.13), должны будут ориентироваться на альтернативные диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью [36]. С этой точки зрения, в ближайшие 5–10 лет следует ожидать вытеснения SiO_2 альтернативными диэлектриками.

В качестве перспективных альтернативных подзатворных диэлектриков в настоящее время рассматриваются Si_3N_4 и оксиды металлов с высокой диэлектрической проницаемостью. Слои Si_3N_4 с высокими электрическими характеристиками получают с внедрением некоторого количества кислорода, так как кремний лучше реагирует с кислородом, чем с азотом. Уже получены ультратонкие пленки Si_3N_4 с достаточно высокими характеристиками, однако диэлектрическая проницаемость Si_3N_4 всего в 2 раза больше, чем у SiO_2. Поэтому Si_3N_4 можно рассматривать только в качестве временного решения. С этой точки зрения оксиды металлов с высокой диэлектрической проницаемостью предпочтительнее.

Наиболее привлекательными для использования в качестве альтернативных подзатворных диэлектриков считаются Al_2O_3, ZrO_2, HfO_2, TiO_2, Ta_2O_2. Их основные свойства приведены в табл. 2.3 [36].

Одним из основных требований к альтернативным материалам для подзатворных диэлектриков является термодинамическая устойчивость на кремнии. При формировании альтернативного диэлектрика или при

Таблица 2.3 **Свойства подзатворных диэлектриков**

Параметры	Подзатворные диэлектрики					
	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	HfO_2	TiO_2	Ta_2O_2
Относительная диэлектрическая проницаемость	3,9	9,5	22	20	80	25
Ширина запрещенной зоны, эВ	9	8,8	4	4,5	3	5
Стабильность аморфной фазы	высокая	высокая	низкая	низкая	высокая	низкая

проведении последующих операций не должно образовываться двуокиси кремния или силицидов, т. к. при этом будет уменьшаться диэлектрическая проницаемость подзатворного диэлектрика (в качестве подзатворных предпочтительнее аморфные диэлектрики). Однако большая часть оксидов металлов имеет склонность к кристаллизации, что предполагает разработку эффективных методов стабилизации аморфных фаз, например путем формирования силикатов. Поликристаллические диэлектрики подходят в меньшей степени, т.к. границы зерен облегчают перенос носителей в сильных электрических полях. Кристаллизация увеличивает неровность границы раздела и сопровождается снижением подвижности носителей в канале.

Относительная диэлектрическая проницаемость альтернативного диэлектрика должна находиться в диапазоне 9...25. При более высокой диэлектрической проницаемости слой диэлектрика будет слишком толстым по отношению к размерам канала, что усилит негативное влияние краевых электрических полей.

Несмотря на то, что значительная толщина альтернативного диэлектрика снижает токи утечки, для получения минимальных токов диэлектрик должен иметь большую ширину запрещенной зоны.

Рассмотренным требованиям не удовлетворяет в полной мере ни один из представленных в табл. 2.3 материалов. Поэтому получение альтернативного диэлектрика, удовлетворяющего требованиям кремниевой МДП-технологии, является достаточно сложной задачей, на решение которой затрачивается достаточно много усилий.

Развитие нанотехнологий направлено на создание электронных устройств будущего, способных стать базой для дальнейшего развития информационных технологий. Увеличение мощностей компьютерных систем достигается уменьшением размеров применяющихся в настоящее время кремниевых интегральных схем. Однако по оценке ведущих международных исследовательских организаций, при сохранении современ-

ных темпов развития интегральных технологий через 10...15 лет будет достигнут предел микроминиатюризации. Дальнейшее повышение вычислительных мощностей компьютерных систем будет неразрывно связано с применением нанотехнологий.

Наноэлектроника является областью науки и техники, сформировавшейся на основе достижений физики твердого тела, квантовой электроники, физической химии и технологии полупроводниковой микроэлектроники. Разрабатываемые для наноэлектроники технологии должны быть ориентированы на массовое производство приборов и интегральных схем с минимальными размерами элементов в диапазоне от 100 до 1 нм.

В наноэлектронике используются следующие основные квантовые эффекты, лежащие в основе функционирования наноразмерных элементов: интерференция; квантовое ограничение; туннелирование через потенциальные барьеры.

В наноразмерных структурах электронные волны могут взаимодействовать друг с другом и с различными неоднородностями, при этом может наблюдаться интерференция, благодаря наличию которой у электронов заряда можно управлять, используя локальные электростатические или электромагнитные поля.

Свободному электрону в твердом теле соответствует электромагнитная волна, способная распространяться в любом направлении. Однако поведение электрона изменяется, если он находится в области твердого тела, ограниченной потенциальными барьерами, примером которой может являться квантовый шнур с ограниченными размерами сечения. В этом случае в поперечных направлениях могут распространяться только волны с длиной, кратной геометрическим размерам структуры. При этом соответствующие им электроны могут иметь только определенные фиксированные значения энергии, тогда как вдоль шнура могут двигаться электроны с любой энергией. Запирание электрона хотя бы в одном из направлений сопровождается увеличением его импульса. Данное явление называется *квантовым ограничением* и приводит, с одной стороны к увеличению минимальной энергии электрона, а с другой — к дополнительному квантованию энергетических уровней, вследствие чего свойства наноразмерных структур будут отличаться от свойств материала, из которого они сформированы.

На туннелирование электронов в наноразмерных структурах существенное влияние оказывает квантовое ограничение. Квантование их энергетических состояний в тонких периодически расположенных ямах вызывает появление у туннелирования резонансного характера. Поэтому через такую структуру могут проникать только электроны с определенной энергией.

По данным анализа состояния работ по нанотехнологиям, проведенного Институтом нанотехнологий международного фонда конверсии, среди основных концепций создания наноэлектронных приборов, способных в перспективе конкурировать с современными МДП-схемами, можно выделить следующие.

Одноэлектронный транзистор, предложенный К.К.Лихаревым и Д.В.Авериным, состоит из двух последовательно включенных туннельных переходов. Туннелирование отдельных электронов контролируется кулоновской блокадой, которая управляется потенциалом, приложенным к активной области транзистора, расположенной между двумя прослойками тонкого диэлектрика. В перспективе такая структура может изменять свое состояние (0 или 1) под действием одного электрона. Для квантовых структур с размерами порядка 10 нм количество электронов в активной области должно составлять около 10.

Эффект фазовой интерференции электронов в вакууме используется в квантовом интерференционном транзисторе. Предполагается, что рабочие частоты такого транзистора будут достигать 1000 ГГц. Рабочие частоты у лучших современных интегральных транзисторов в 100—1000 раз меньше. Интерференционный транзистор состоит из полевого эмиттера, коллектора и сегментированных конденсаторов между ними. Фазовая интерференция электронов управляется электростатическим потенциалом на этих конденсаторах.

Новые цифровые переключающие приборы на атомных и молекулярных шнурах были разработаны в Японии в 1993 г. (Ю.Вада и др.). Базовая ячейка такого прибора состоит из атомного шнура, переключающего атома и переключающего электрода. Переключающий атом может смещаться из атомного шнура электрическим полем, приложенным к переключающему электроду. Проведенные расчеты показывают, что для прерывания движения электронов в атомном шнуре достаточен зазор порядка 0,4 нм. Ожидается, что рабочие частоты таких приборов будут достигать 1000 ГГц при размерах структуры 10 нм.

Транзисторы на резонансном туннелировании были разработаны в начале девяностых годов. Они представляют собой двухбарьерный диод на квантовых ямах, у которого потенциал ям и определенные резонансные условия определяются третьим электродом. Предполагается, что транзисторы на резонансном туннелировании с рабочей частотой до 1000 ГГц будут использованы для создания ячеек статической памяти.

Вместе с тем следует отметить, что в развитии наноэлектронных технологий имеется ряд существенных трудностей [35]. Оказалось, что интегральные схемы на одноэлектронных транзисторах из-за высокого выходного сопротивления имеют рабочую частоту не более 1 ГГц. Не определены пути создания для одноэлектронных транзисторов, работающих при комнатных температурах, квантовых точек диаметром 1 нм. Кроме того, наличие случайно-заряженных примесей в подложке приводит к сдвигам пороговых напряжений одноэлектронных транзисторов.

К достоинствам одноэлектронных туннельных приборов следует отнести высокую плотность упаковки в сочетании с низкой мощностью. Перспективным представляется создание элемента памяти, возможно, не в форме одноэлектронного блокадного транзистора, а скорее в форме наноразмерного аналога стандартных устройств памяти мгновенного типа. Данные элементы могут выполнять функции статической памяти, ликвидируя разрыв между современной КМДП-памятью и чистым одноэлектронным транзистором. Станет ли концепция чистого одноэлектронного транзистора рыночным образцом, будет зависеть от способности создавать однородные элементы прибора размером на уровне 2 нм и устойчивости этих устройств к фоновым колебаниям заряда.

Резонансные туннельные диоды перспективны для использования в цифро-аналоговых и цифровых преобразователях, регистрах сдвига и статической памяти ультранизкой мощности, имеют преимущества перед КМДП-БИС по быстродействию при использовании в цифро-аналоговых конвертерах с частотами 10...100 ГГц и по мощности при применении в приборах статической памяти. Поэтому эти устройства на основе материалов $A^{III}B^{V}$ могут найти применение в ближайшем будущем. Приборы на основе кремния имеют пока худшие характеристики, по сравнению с приборами на материалах $A^{III}B^{V}$, и нуждаются в дальнейшей доработке. Однако резонансные туннельные диоды требуют устойчивости технологии в монослойном режиме и хорошей равномерности по всей пластине, что является главной проблемой, особенно для схем с большой степенью интеграции.

Цифровые схемы на основе сверхпроводников, которые обеспечивают высокое быстродействие (диапазон ГГц), имеют рыночный потенциал для применения в той области, где кремниевые КМДП-схемы не могут достигнуть тех же частот из-за литографических ограничений. Они могут с успехом применяться в высокоскоростном аналого-цифровом и цифроаналоговом преобразовании. К сожалению, такие приборы, основанные на сверхпроводящих материалах, нуждаются в охлаждении, что повышает

общую стоимость устройств на их основе. Другим препятствием является изготовление сложных схем с высокой степенью интеграции.

Магнитная память с большой плотностью записи и с высоким быстродействием может быть создана на ячейках с магнитным туннельным переходом, в которых между верхним слоем нефиксированного сэндвича и фиксированным антиферромагнитом может протекать туннельный ток, величину которого определяет ориентация магнитного поля этого верхнего слоя. В настоящее время в такой магнитной памяти скорости доступа пока не соответствуют скорости доступа в динамической памяти КМДП-БИС, но моделирование показывает, что они могут быть увеличены за счет оптимизации структуры и размеров. Однако она может соответствовать КМДП-технологии по плотности памяти. Спиновые устройства в виде ячеек с магнитным туннельным переходом могут проникнуть на рынок уже в ближайшем будущем. Записывающие головки, основанные на механизме переменного туннельно-переходного подмагничивания, уже реально применяются. Препятствием для широкого внедрения в производство интегральных схем на основе ячеек с магнитным туннельным переходом является тот факт, что металлы, используемые для создания туннельно-переходных ячеек, трудно совместимы с кремниевой технологией.

В настоящее время для создания полупроводниковых структур нанометровых размеров применяются групповые технологии, основанные на осаждении и литографии. Групповые технологии имеют ряд особенностей, ограничивающих возможность создания структур нанометровых размеров. Прежде всего при осаждении образуются поры, зерна, дислокации и другие дефекты, возникающие из-за одновременного осаждения на различные участки подложки. Применение методов эпитаксии хотя и позволит преодолеть в известной степени данные затруднения, но из-за высоких температур существенно затруднит локальное осаждение.

Развитие методов литографии шло по пути уменьшения длины используемого излучения (ультрафиолетовое или синхротронное) и применения частиц с меньшей длиной волны (высокоэнергетичная электронная и ионная литография). Существенным ограничением методов оптической литографии является возможность фокусировки света. От этого недостатка свободны методы ионной и электронной литографии. Однако высокая энергия фокусируемых частиц приводит к нарушению поверхности используемых материалов, что и ограничивает разрешающую способность.

В нанотехнологиях повышение разрешающей способности может быть достигнуто без применения высокоэнергетических частиц за счет создания условий, запрещающих свободное распространение частиц через определенную область (эффекта туннелирования). Так, эффективная ширина потока туннелирующих электронов при использовании техники сканирующей зондовой микроскопии при энергии в доли эВ составляет десятые доли нм.

Решение проблемы фокусировки, обеспечивающее создание отдельных элементов с нанометровыми размерами, не решает задачи создания интегральных схем высокой интеграции. Для создания интегральной схемы с числом элементов $10^8...10^9$ даже при реализации теоретического предела чувствительности электронорезистов потребуется достаточно большое время экспонирования, неприемлемое для условий массового производства интегральных схем.

Как известно, существует сравнительно узкая область длин волн дальнего вакуумного ультрафиолета и примыкающая к ней область мягкого рентгеновского излучения, благоприятная для проникновения в диапазон размеров < 100 нм. Более короткое излучение сложно использовать из-за генерации рентгеновских фотоэлектронов. Применение этого диапазона длин волн, эксимерных лазеров и брегговских зеркал на основе покрытия Si–Mo, обеспечивающих получение для длины волны 14 нм, коэффициента отражения до 70 %, позволит в ближайшее десятилетие достичь разрешающей способности 50...100 нм. В частности, компании Intel и IBM в 2001 г. освоили серийный выпуск интегральных схем (130 нм) по технологии, основанной на использовании ArF эксимерного лазера.

Рассмотрение современного состояния нанотехнологий показывает, что единственным прибором наноэлектроники, сохраняющим свою работоспособность вплоть до размеров 6...10 нм, является кремниевый полевой нанотранзистор со структурой МДП.

Массовое производство сверхбольших интегральных схем на основе нанотранзисторов с минимальной длиной затвора 20 нм, а затем и 10 нм будет основываться на развитии методов проекционной рентгеновской литографии в области вакуумного ультрафиолета и проекционной электронной и ионной литографии и будет готово приблизительно к 2015 г. Основные параметры этих сверхбольших схем будут следующими: плотность размещения логических вентилей 10^8 см^2, размер кристалла 10...15 см^2 при плотности рассеиваемой мощности 100 Вт/см^2, рабочие частоты до 20...40 ГГц.

Полупроводниковые и диэлектрические соединения

Такие преимущества кремния как благоприятная для основной массы приборов и схем ширина запрещенной зоны ($E_д$ = 1,1 эВ), возможность создания изолирующих (диэлектрических) слоев SiO_2 непосредственно в ходе технологических процессов создания приборов и интегральных схем, возможность получения бездислокационных монокристаллов высокого структурного совершенства, практически неограниченные запасы в земной коре и многое другое делают кремний важнейшим полупроводниковым материалом сейчас и на ближайшую перспективу. Годовое производство полупроводникового кремния уже превышает 10 тыс. т. На его основе получают около 90 % всех полупроводниковых приборов и схем.

Вместе с тем около 10 % приборов и схем, без которых немыслима современная электроника, не могут быть получены на основе кремния.

Можно назвать только несколько причин:

– Кремний является непрямозонным полупроводником и поэтому на его основе нельзя получить оптические квантовые генераторы (лазеры). Хотя в последнее время получены данные о создании лазеров на основе кремния, легированного эрбием, за счет прямых переходов в эрбий, но очень малая растворимость последнего в кремнии позволяет получить лазеры только малой мощности, которые не представляют практического интереса. Получение же пригодных и одновременно хорошо растворимых примесей является вряд ли разрешимой задачей.

– Важнейшим параметром полупроводниковых устройств является их быстродействие. В устройствах на основе кремния практически достигнуто максимально возможное для них быстродействие. В вычислительных устройствах, преобразователях энергии требуются новые материалы.

– Ширина запрещенной зоны в кремнии не позволяет получать на его основе приборы и схемы, способные работать при температурах выше 200 °С, что резко снижает перспективы его использования сейчас и тем более в перспективе. Для этого нужны материалы с существенно большей шириной запрещенной зоны.

– По этой же причине кремний не позволяет получать светодиоды, дающие излучение в широком диапазоне цветов, в частности близких к УФ излучению (синего, зеленого, голубого свечения).

Задачи могут быть решены, и во многом уже решаются, с помощью использования широкой гаммы полупроводниковых соединений и твер-

дых растворов (все более многокомпонентных) на их основе. Это соединения класса $A^{III}B^{V}$ (GaS, GaP, AlN, GaN, InN, InP), $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, ZnSe, CdS...) и др., позволяющие получать материалы с очень широким диапазоном значений ширины запрещенной зоны от нескольких десятых до > 6 эВ и светодиоды с широкой гаммой цветов. В последние годы удалось получить светодиоды голубого, зеленого свечения (что раньше не удавалось) на основе широкозонных нитридов III группы (AlN, GaN, AlGa, InN...) на подложках GaN. Это намного превосходит выпускавшиеся до недавнего времени светодиоды на основе GaAs. Но широкое внедрение нитридов высокого структурного совершенства оказалось очень сложной задачей. Сейчас в развитых странах занимаются разработкой оптимальной технологии их получения.

Создаются полевые транзисторы на основе (Al, Ga)As/GaAs. Широкозонные нитриды резко повышают пробивные поля, позволяют получить высокую удельную мощность в диапазоне частот до сотен гигагерц с сохранением работоспособности до 600 °С (вместо 200 °С в схемах на основе кремния).

Это особенно важно, если учесть, что уже сейчас более 80 % информации, которую получает человек, составляет видеоинформация, получаемая в основном с помощью полупроводников.

Соединения $A^{III}B^{V}$ в основном прямозонные и потому используются для получения лазеров. Задача заключается в дальнейшем повышении их мощности.

Выполненные на основе полупроводниковых соединений интегральные схемы обладают значительно более высоким быстродействием, чем кремниевые. Лидирующее положение занимает в данном случае арсенид галлия (GaAs).

Одним из важнейших направлений электроники является получение полифункциональных электронных устройств. Возрастает роль тех направлений, которые способствуют преобразованию одних видов энергии в другую. Это назначение выполняется особым классом материалов электронной техники — диэлектрическими соединениями. Сотни диэлектрических соединений — в их числе сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, диэлектрические оптические акустоэлектрические устройства, электреты, пироэлектрики, — только диэлектрики позволяют взаимно преобразовывать электрические, магнитные, тепловые, акустические и оптические энергии.

Важен дистанционный контроль теплофизических процессов. Это позволит поднять на качественно новый уровень АСУТП в металлургии, энергетике, машиностроении, электронике, медицине, устройства с полевым управлением теплопроводности.

Диэлектрические материалы используются в виде монокристаллов, поликристаллов, пленок, жидких кристаллов. Актуальной является задача получения тонкопленочных диэлектрических устройств.

Электропроводность в этих материалах осуществляется, как правило, не за счет обычного перемещения подвижных электронов и дырок, а носит прыжковый характер, который мало изучен.

Актуальной задачей в области диэлектриков является также миниатюризация устройств.

Технологические трудности широкого использования диэлектрических соединений связаны с многокомпонентностью этих соединений, слабой изученностью структурных дефектов и др.

2.3. ПРИБОРЫ И ТЕХНОЛОГИЯ НА ОСНОВЕ НЕПЛАНАРНОГО КРЕМНИЯ[1]

В Московском институте стали и сплавов проводятся НИР по направлению «Непланарная силовая электроника». Это направление включает в себя разработку теоретических и технологических основ создания дискретных полупроводниковых приборов нового поколения, которые создаются на основе непланарных подложек — профилированных монокристаллов кремния.

Известно, что значительную часть в общем выпуске полупроводниковой продукции составляют дискретные приборы (диоды, транзисторы, тиристоры) для нужд силовой промышленной электроники и мощной преобразовательной техники.

По различным оценкам, для изготовления силовых полупроводниковых приборов (СПП) ежегодно расходуется от 8 до 10 % всего производимого в мире монокристаллического кремния [45].

Рынок потребления силовых электронных устройств постоянно расширяется, т.к. постоянно растет общий объем мирового потребления электроэнергии, промышленной продукции и сырья, идет постоянное усложнение технологических процессов на производстве, ужесточаются требования к экологии.

[1]Работа выполняется докторантом Т. Т. Кондратенко и сотрудниками МИСиС и МГОУ — проф. В. В. Крапухиным и доц. Т. Я. Кондратенко.

Для каждой области применения имеются соответствующие типы приборов. Диапазон основных параметров современных СПП составляет 100...1000 В по блокируемому напряжению, рабочий ток – от единицы до $5 \cdot 10^3$ А, время переключения – от сотен микросекунд до десятков пикосекунд и т.д. [45].

Развитие конструкций силовых полупроводниковых приборов идет в основном по пути увеличения рабочего тока и напряжения в соответствующих диапазонах частот.

Традиционно основным элементом в конструкции СПП является плоская пластина из монокристаллического кремния, на которой формируется та или иная полупроводниковая структура.

Простейшая структура состоит из двух слоев: n^+-n, p^+-p – высоколегированной подложки и рабочего слоя, в котором образуется ОПЗ. Такая структура применяется для изготовления выпрямительных диодов Шоттки или слоев типа p-n, полученных методом диффузии или эпитаксии.

Поверхностные явления в современных силовых полупроводниковых приборах с p-n-переходами плоской структуры

Известно, что важнейшей проблемой при конструировании силовых полупроводниковых приборов с плоскими планарно-эпитаксиальными p-n-переходами является полное исключение поверхностного пробоя при приложении обратного напряжения $U_{обр}$ [46–48]. Это связано с тем, что силовые, например, кремниевые полупроводниковые приборы рассчитаны на рабочие напряжения $U_{обр}$ (200...5000 В) и могут пропускать рабочий ток $I_{пр}$ (10...2000 А) с p-n-переходами, изготовленными из высокоомного кремния с удельным сопротивлением ρ (7...600 Ом·см) с рабочей площадью $S_{p\text{-}n}$ (0,3...1000 см^2).

Поверхностный пробой [48–50] возникает в полупроводниковом p-n-переходе, если напряженность электрического поля E_s превышает некоторую величину $E_{max} = E_{пр}$ (рис. 2.14), определяемую шириной области объемного заряда $W_{p\text{-}n}$ в объеме p-n-перехода. Напряженность электрического поля E_s на поверхности p-n-перехода определяется шириной области объемного заряда $W_{Sp\text{-}n}$ на его поверхности. Критерием степени влияния поверхностных эффектов можно считать отношение напряженности электрического поля E_s на поверхности к напряженности электрического поля $E_{max} = E_{пр}$ при пробеге в объеме:

$$E_s / E_{max} = \gamma; \qquad U_{s_{обр}} / U_{обр} = \gamma,$$

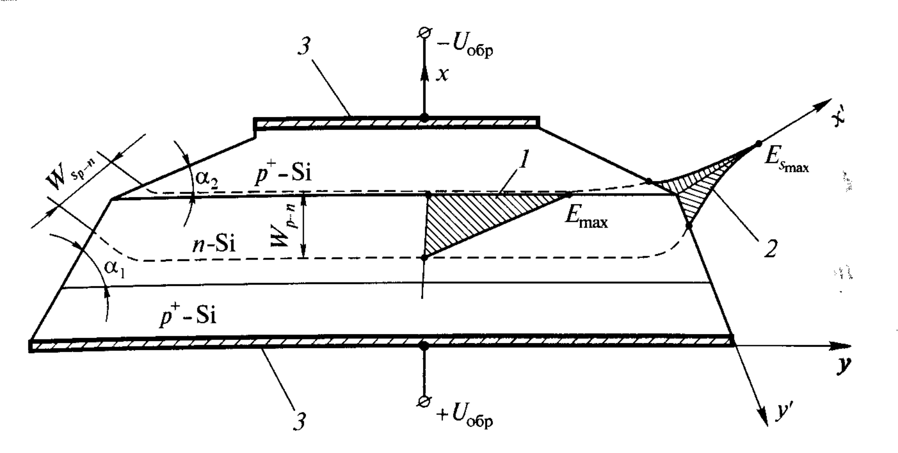


Рис. 2.14. Поперечное сечение кремниевой p^+-n^--n^+-структуры силового диода при обратном смещении:
1 – распределение напряженности электрического поля $E_{p\text{-}n}$ в объеме p-n-перехода; 2 – распределение напряженности электрического поля $E_{Sp\text{-}n}$ на боковой поверхности p-n-перехода; 3 – металл контакта; $W_{p\text{-}n}$ – ширина области объемного заряда в объеме p-n-перехода; $W_{Sp\text{-}n}$ –ширина области объемного заряда на боковой поверхности p-n-перехода; α_1, α_2 – угол обратной и прямой фаски, соответственно

где $U_{s_{обр}}$ – напряжение пробоя на поверхности p-n-перехода, $U_{обр}$ – напряжение пробоя в объеме p-n-перехода.

В полупроводниковой электронике существует несколько способов снижения величины напряженности электрического поля E_s на поверхности: созданием охранных p-n-переходов [49, 50] (рис. 2.15, *а*); формированием охранных колец профилированием p-n-переходов с помощью прямой (обратной) фаски (рис. 2.15, *б*), при этом прямой фаской принято называть скос поверхности, при котором уменьшается объем сильно легированной области p^+-n-(или n^+-p-) перехода.

Дальнейшее совершенствование способов профилирования поверхности кремниевых p-n-переходов силовых приборов развивалось по пути создания структур с двумя прямыми фасками (рис. 2.16, 2.17) на рабочие

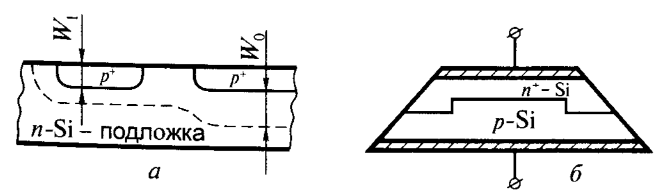


Рис. 2.15. Схематическое устройство p-n-перехода с защитой поверхности: *а* – сплошного охранного p-n-перехода; *б* – с помощью охранного кольца

Рис. 2.16. Схематическое устройство кремниевого кристалла:
а – с n^+-n-p^+-переходом на основе n-Si (ρ = 250 Ом · см); *б* – с четырехслойной структурой n^+-p^+-n-p^+ для силового тиристора на основе n-Si (ρ = 30 Ом · см); α_1, α_2 – углы прямых фасок

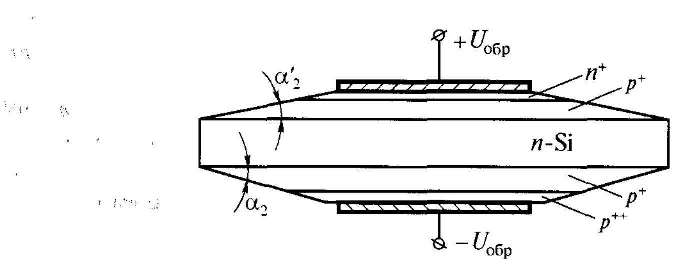


Рис. 2.17. Схематическое устройство кремниевого кристалла с пятислойной структурой n^+-p^+-n-i-p^+-p^{++} для силового тиристора на основе n-Si (ρ = 500 Ом · см) с двумя прямыми фасками α_2, α'_2

напряжения $U_{обр}$ = 4000...7000 В. Однако в кремниевых структурах с плоскими p-n-переходами для высоковольтных силовых приборов такие важнейшие параметры, как напряженность электрического поля на поверхности E_s, ширина p-n-перехода на поверхности узла фаски $W_{s_{p-n}}$, определяются эмпирическим путем для каждой партии приборов [47]. Например, для диодных структур p^+-n-n^+-типа на основе n-Si с удельным сопротивлением ρ_n (80...100 Ом · см), были рассчитаны по методике [50] поверхностные параметры E_s, $U_{s_{обр}}$, α_1, α_2, $W_{s_{p-n}}$ с помощью следующих эмпирических формул.

Для обратной фаски:

$$E_{s_{max}} = (57\alpha_1 + 4)U_{обр} + (11{,}8\alpha_1 + 2);$$

$$W_{s_{p-n}} = (0{,}62 - 0{,}82\alpha)U_{обр} + 650 - 735\alpha_1;$$

$$\alpha_1 \le (68 - 4U_{обр})/11{,}8; \quad 10^\circ \le \alpha_1 \le 30^\circ.$$

Для прямой фаски:

$$E_{s_{max}} = 600\alpha_2^{0{,}67}U_{обр} - 34$$

$$W_{s_{p-n}} = (0{,}58 - 9{,}7\alpha_2)\ U_{обр} + 1600 - 29 \cdot 10^3\alpha_2,$$

при этом поверхностное обратное напряжение $U_{s_{обр}}$ определяется по формуле [51]:

$$\frac{U_{s_{обр}}}{U_{обр}} = 1 - \frac{2\rho\sigma_0^2\varepsilon\varepsilon_0}{U_{обр}\rho_v(\varepsilon\varepsilon_0 + \varepsilon_1\varepsilon_0)^2},$$

где σ_0 – поверхностная плотность электрического заряда, Кл/м^2; ε_1, ε, ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды (воздух SiO_2 и другая защита), полупроводника, свободного пространства ($\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$), Ф/м соответственно; ρ_v – плотность объемного заряда в полупроводнике соответственно ($\rho_v = qN_А$, $\rho_v = q(N_А - N_Д)$).

Для диодных, транзисторных, тиристорных полупроводниковых структур, а также в зависимости от технологии их изготовления, вышеперечисленные поверхностные параметры будут иметь уже другие значения, рассчитанные по другим формулам, которые представлены в виде графического решения (рис. 2.18, 2.19, 2.20).

Такой разброс поверхностных полупроводниковых структур для силовых приборов не позволяет разрабатывать более высокие технологии их производства, с целью существенного повышения характеристик полупроводниковых структур с плоскими (планарными) p-n-переходами и металлическими контактами к ним.

Как следует из рис. 2.14, слой объемного заряда реального p-n-перехода в приповерхностном слое кристалла кремния может быть уже

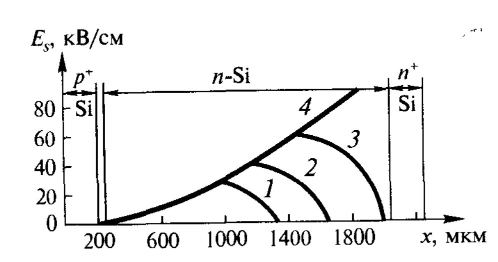


Рис. 2.18. Распределение напряженности электрического поля на поверхности p^+-n-n^+-кремниевой структуры при различных значениях $U_{обр}$, кВ:
1 – 1; *2* – 2; *3* – 3; *4* – 4

11 – 6928

($W_{s_{p\text{-}n}} < W_{p\text{-}n}$) или шире ($W_{s_{p\text{-}n}} > W_{p\text{-}n}$) размера ОПЗ в объеме *p-n*-перехода. Сужение ОПЗ увеличивает напряженность электрического поля E_s в приповерхностной области по сравнению с объемным значением E_{max}, это приводит к возникновению поверхностного пробоя при более низком обратном напряжении $U_{обр}$ (см. рис. 2.18, 2.19, 2.20).

Как показывает анализ реальных кремниевых структур p^+-*n*-n^+-типа для силовых полупроводниковых приборов [47], применение профилирующих фасок α_1 и α_2 не избавляет реальные приборы от поверхностного пробоя при приложении к *p-n*-переходу обратного напряжения, так как это грубо нарушает условие электронейтральности структуры в абсолютных единицах заряда, Кл:

$$Q_o + Q_{ss} + Q_s = 0, \qquad (2.3)$$

где $Q_o = U_{обр}C$, Q_o – заряд в диэлектрике при приложении обратного напряжения, $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/\alpha$ – емкость структуры; Q_{ss} – заряд поверхностных состояний (на границе раздела); Q_s – заряд в обедненной области $Q_s = q(N_А - N_Д)(V_{p\text{-}n})$; $V_{p\text{-}n}$ – объем *p-n*-перехода.

Таким образом, при создании и проектировании плоских кремниевых планарно-эпитаксиальных, планарно-диффузионных структур с плоскими металлическими контактами, для выполнения закона электронейтральности приходится вводить противоканальные кольца p^+- и n^+-типов, противоканальные *p-n*-переходы, фаски с острыми углами, которые уменьшают их рабочий объем.

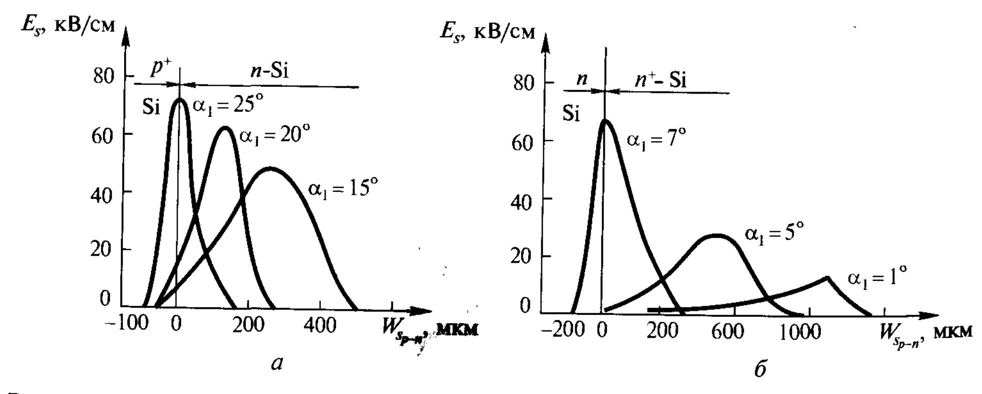


Рис. 2.19. Распределение напряженности электрического поля E_s на поверхности *p-n*-перехода с обратной (*а*) и прямой (*б*) фасками в кремниевой структуре с удельным сопротивлением ρ = 30...40 Ом · см

Различие в площадях верхнего и нижнего металлических контактов приводит к неоднородному распределению плотности рабочего тока через выпрямительный диод в прямом направлении (в режиме инжекции), так как наибольшая плотность рабочего тока наблюдается у края верхнего электрода, имеющего меньшие геометрические размеры, поэтому электротепловая неустойчивость (электротепловая деградация) значительно больше у края верхнего электрода, чем у нижнего при приложении к структуре диода прямого напряжения $U_{пр}$.

Электрофизические недостатки присущи и кремниевым четырехслойным силовым структурам *p-n-p-n*-типа, представленным на рис. 2.21.

Для создания силовых кремниевых полупроводниковых приборов были предложены типы структур с двумя или тремя фасками, в которых, тем не менее, не исключается проявление краевого эффекта из-за наличия поверхностного заряда с повышенной поверхностной плотностью у краев плоских металлических контактов.

Более приемлемой конструкцией является кремниевая структура, имеющая форму «электрода Роговского» [52] (рис. 2.22), в которой распределение напряженности электрического поля и его эквипотенциальных линий имеют более однородную природу, что позволяет использовать такие структуры при обратных напряжениях в пределах 4...7 кВ без скошенных боковых поверхностей *p-n*-переходов.

Другими словами, структура Si выпрямительного элемента должна повторять структуру контактных электродов, роль которых в структуре

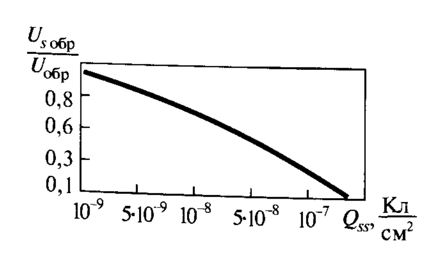
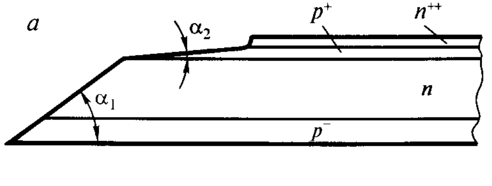


Рис. 2.20. Зависимость отношения напряжения поверхностного пробоя $U_{s_{проб}}$ к напряжению объемного пробоя $U_{обр}$ от плотности Q_{ss} поверхностного заряда в кремниевых p^+-*n*-n^+-структурах



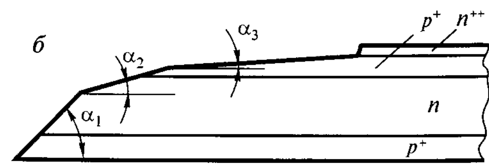


Рис. 2.21. Профили фасок *p-n-p*-n^+-структуры на основе *n*-Si с удельным сопротивлением, Ом · см:
а – 7; *б* – 500; α_1 = 10...35°; α_2 = 2...5°; α_3 = 3°

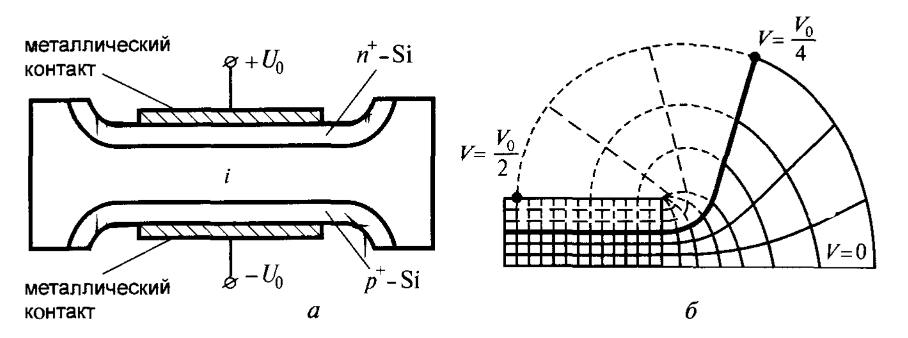


Рис. 2.22. Структура p^+-i-n^+-кремниевого диода, имеющая форму «электрода Роговского» (*а*), и распределение эквипотенциальных линий в такой структуре (*б*)

n^+-i-p^+ выполняют p^+- и n^+-слои, как у «электродов Роговского», и они повторяют «застывшую» эквипотенциальную плоскость (см. рис. 2.22, *б*), которая соответствует потенциалу $U_x = U_{обр}/4$, поэтому напряженность электрического поля E_s на поверхности p-n-перехода будет всегда меньше, чем в объеме, т. е. $E_s < E_{p\text{-}n}$ вследствие того, что у структуры с «электродами Роговского» эквипотенциальные линии у поверхности расходятся.

Координаты x и y формы «электрода Роговского» находятся из решения системы уравнений следующим образом:

$$x = -\ (h/2\pi)\ln A; \qquad y = (h/2\pi)(A + \pi/2),$$

где $h = W_б$ — толщина базовой области полупроводниковой структуры; A — параметр, характеризующий силовые линии.

Полупроводниковые структуры, соответствующие этим уравнениям, являются плоскими, так как не учитывают распределения зарядов по оси z, и сами металлические контакты также являются плоскими (см. рис. 2.22, *а*).

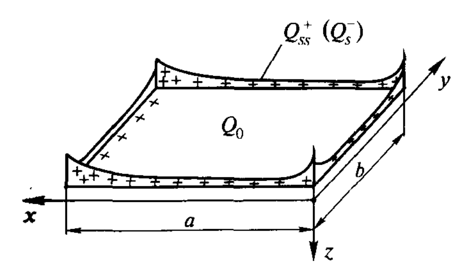


Рис. 2.23. Распределение электрического заряда у края прямоугольной металлической пластины по координате $x = a$

Сущность этого явления (рис. 2.23) заключается в том, что плоские металлические контакты к таким полупроводниковым структурам всегда несут на себе поверхностный заряд Q_{ss}, распределенный неравномерно по площади контакта (рис. 2.23):

$$Q_{ss} = \iint \sigma_s \cdot \mathrm{d}s = \iint \sigma_s \cdot \mathrm{d}x\mathrm{d}y = \int_0^a\int_0^b (\sigma_0 \pm kx)\cdot \mathrm{d}x\mathrm{d}y,$$

где s — поверхность металлической контактной пластины, м^2; σ_s — поверхностная плотность электрических зарядов на поверхности контактной пластины, Кл/м^2; σ_0 — однородное распределение поверхностных зарядов, Кл/м^2.

Такую картину можно представить графически (см. рис. 2.24).

Для того, чтобы получить равномерное распределение электрического заряда $Q_{ss}^{\pm}$ по поверхности металлических контактов и избежать краевого эффекта (накопления поверхностных зарядов на краях плоских прямоугольных металлических контактов при обратном смещении), например, кремниевых силовых диодных структур p^+-n-n^+-типа, необходимо, чтобы металлическая поверхность контактов (в отличие от плоской поверхности) повторяла поверхность 2-го порядка [53] поверхностного заряда $Q_{ss}^{\pm}$ (рис. 2.24, 2.25) и поверхности полупроводниковых p^+-n-n^+-областей. В

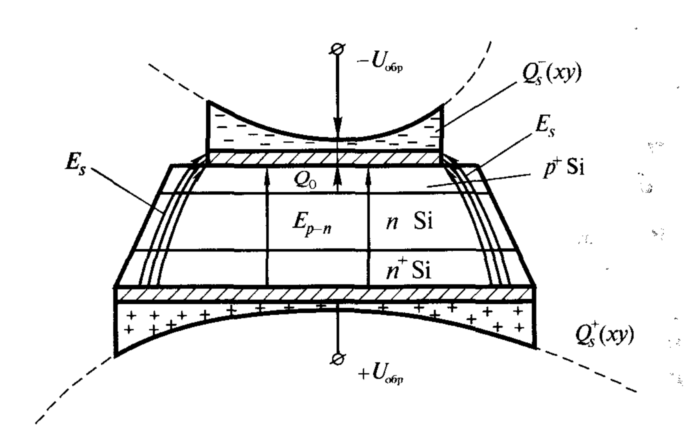


Рис. 2.24. Сгущение (рост) краевого электрического поля напряженностью E_s на торцах верхнего плоского металлического контакта площадью $S = ab$, где $Q_{s(xy)}^-$ — распределение абсолютного отрицательного заряда в кулонах на краю металлического контакта вверху; $Q_{s(xy)}$ — распределение абсолютного положительного заряда в кулонах на нижнем (также прямоугольной формы) металлическом контакте в кремниевом диоде p^+-n-n^+-структуры, $E_{p\text{-}n}$ — однородное распределение напряженности электрического поля в объеме p-n-перехода

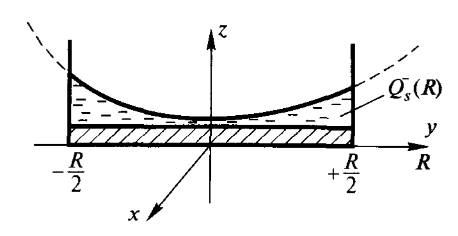


Рис. 2.25. Распределение абсолютного отрицательного заряда в кулонах $Q_{ss}^-(R)$ на краю металлического верхнего контакта в виде плоского диска по его радиусу R для структуры p^+-n-n^+-типа

этом случае боковые поверхности полупроводниковой структуры не должны быть скошены под острыми углами прямой (α_1) и обратной (α_2) фасок, так как поверхность 2-го порядка сама обеспечивает профилирование p^+-n-n^+-структур под пространственными углами и обеспечивает эквипотенциальное распределение потенциала в пространстве.

Тогда эквипотенциальные линии приходят из пространства от $-\infty$ до $+\infty$ и никогда не замыкаются вокруг электродов. Это означает, что электрическое поле напряженностью E_s на боковой поверхности не будет иметь максимума (нет стущений линий поля, см. рис. 2.24), а будет распределено равномерно, причем так, что на боковой поверхности кристалла оно всегда меньше, чем в объеме p-n-перехода, т. е. $E_{s_{p\text{-}n}} < E_{p\text{-}n}$ и краевой эффект будет существенно ослаблен.

Конструктивно-технологические особенности плоских планарно-эпитаксиальных структур с барьером Шоттки

Потенциальный барьер, образующийся в приконтактном слое полупроводника, граничащий с металлом, исследован немецким ученым В. Шоттки [54] еще в 1939 г. и назван его именем. Дальнейшие исследования [55] показали, что для возникновения барьера Шоттки в структуре металл—полупроводник необходимо, чтобы работа выхода электронов из металла $\Phi_м$ и полупроводника $\Phi_п$ была больше $\Phi_м > \Phi_п$, металл заряжается отрицательно, а полупроводник – положительно. Возникающая при установлении равновесия контактная разность потенциалов между металлом и полупроводником равна:

$$\varphi_к = (\Phi_м - \Phi_п)/q,$$

где q – элементарный заряд электрона.

Эта разность потенциалов создается в приповерхностном слое полупроводника, в результате возникает барьер Шоттки высотой $\Phi_м - \Phi_п = \Phi_0$. В реальных структурах металл—полупроводник это соотношение не всегда строго выполняется, так как на поверхности полупроводника в тонкой диэлектрической прослойке, возникающей из-за технологических факторов между металлом и полупроводником, образуются локальные поверхностные состояния. Электроны, находящиеся на них, экранируют влияние металла так, что внутреннее электрическое поле в полупроводнике определяется этими поверхностными состояниями.

Как правило, наибольшей высотой Φ_0 обладают барьеры Шоттки нанесением на полупроводник n-типа (GaAs, Si) пленки золота.

Известно, что барьер Шоттки обладает выпрямительными свойствами при больших токах, обусловленных целиком основными носителями заряда, а условие электронейтральности по-прежнему определяется уравнением $Q_o + Q_{ss} + Q_s = 0$.

В частности, для контакта металл—полупроводник n-типа оно выглядит следующим образом:

$$Q_м + Q_д + Q_{ss} = 0, \tag{2.4}$$

где $Q_д = qN_дV_д$; $V_д$ – объем полупроводника n-типа, м^3; Q_{ss} – электрический заряд поверхностных состояний на границе раздела металл—полупроводник, Кл; $Q_м$ – отрицательный заряд на поверхности металла, который сильно влияет на краевой эффект при использовании барьеров Шоттки для создания выпрямительных диодов на токи $I_{выпр} > 100$ А и обратные напряжения $U_{обр} > 500$ В, Кл.

Условие (2.4) отличается от условия электронейтральности для одного кристалла без поверхностных эффектов, так как в кристалле полная сумма электрических зарядов подвижных носителей и примесных ионов $N_д$, $N_А$ должна быть равна нулю. Если на единицу объема 1 см^3 или 1 м^3 приходится $N_д$ донорных атомов, из которых N_x не отдали свои электроны (следовательно, нейтральны), то оставшиеся $N_д - N_x$ доноров (на единицу объема) будут ионизированы и, следовательно, будут заряжены.

Аналогично, на единицу объема 1 см^3, 1 м^3 приходится $N_А - N_y$ отрицательно заряженных ионизированных акцепторов, где N_y – число акцепторных атомов, не захвативших электрона. Тогда условие электронейтральности можно записать так:

$$q(p_n - n_n + N_д - N_x - N_A + N_y) = 0. \tag{2.5}$$

Если же все доноры и акцепторы ионизованы, т. е. $N_x = N_y = 0$, то уравнение примет вид:

$$p_n - n_n + N_Д - N_А = 0. \quad (2.6)$$

С учетом закона действующих масс $n_n - p_n = n_i^2$, уравнение (2.6) представляется в виде:

$$n_n = 1/2(N_Д - N_А) + \sqrt{1/4(N_Д - N_А)^2 + n_i^2}, 1/м^3; \quad (2.7)$$

$$p_n = -1/2(N_Д - N_А) + \sqrt{1/4(N_Д - N_А)^2 + n_i^2}, 1/м^3. \quad (2.8)$$

Для сильнолегированных кристаллов n-типа, когда $(N_Д - N_А) \gg n_i$,

$$n = (N_Д - N_А);\ p_n = n_i^2/(N_Д - N_А).$$

Соотношения (2.7, 2.8) позволяют оценивать флуктуации атомов примесей в полупроводнике n-типа, выращенном тем или другим технологическим способом. Например, вытягивание из расплава или процесс диффузии обеспечивают флуктуации атомов примесей на требуемом уровне при $n_i \gg (N_Д - N_А)$. В этом случае флуктуации примеси не приводят к появлению полей, стремящихся их подавить, как было бы при $(N_Д - N_А) \gg n_i$, где n_i – собственная концентрация атомов данного полупроводника. Другими словами, флуктуации примесей в объеме полупроводника n-типа в приборах с барьером Шоттки не могут быть физической причиной появления краевого поля напряженности E_s, ответственного за провоцирование поверхностного пробоя, так как и в барьере Шоттки, и в p-n-переходе краевое поле E_s образуется поверхностными зарядами $Q_М$, Q_{ss}.

Точно так же на появление краевого поля не влияют глубокие уровни (ловушки), разброс контактной разности потенциалов, падение напряжения на самом теле металлического контакта [55].

Известно, что в структуре полупроводника с простейшим барьером Шоттки плоской структуры (рис. 2.26, *а*) наблюдается «мягкий пробой», он обусловлен наличием сильного электрического поля напряженностью E_s вблизи краев области объемного заряда шириной W_n, т.е. проявлением так называемого «краевого эффекта», приводящего реальные приборы к нестабильной во времени флуктуации основных параметров η, $\varphi_К$, $I_К$, которые в свою очередь вызывают интенсификацию рекомбинационных (генерационных) процессов в местах выхода области объемного заряда

на поверхность полупроводникового кристалла (в нашем случае кремния). Этот физический процесс приводит к резкому увеличению обратных токов утечки при повышении обратного напряжения (при котором происходит пробой), величина которого $U_{обр}$ меньше напряжения пробоя $U_{проб}$, обусловленного объемным распределением примесей.

Для ослабления «краевого эффекта», например в кремниевом кристалле с плоским элементарным барьером Шоттки [56] (см. рис. 2.26, *б*),

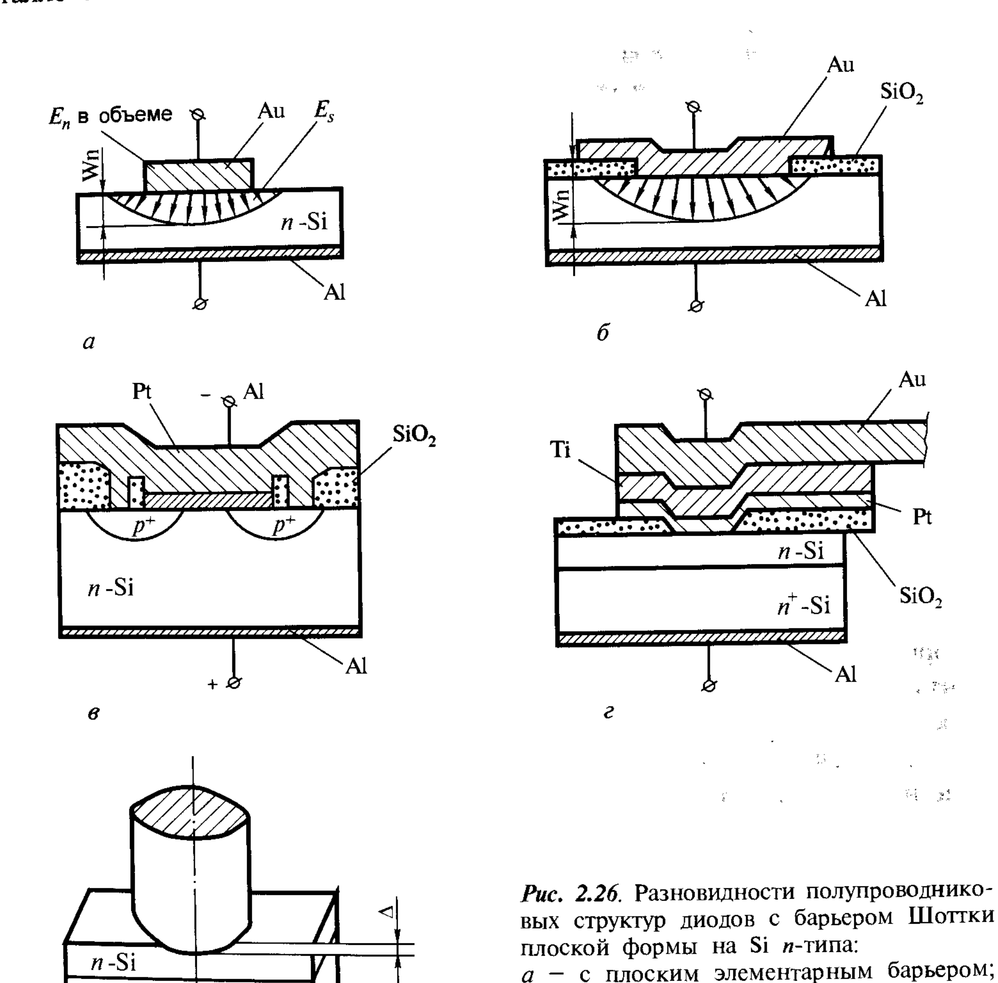


Рис. 2.26. Разновидности полупроводниковых структур диодов с барьером Шоттки плоской формы на Si n-типа:
а – с плоским элементарным барьером; *б* – с расширенным металлическим контактом; *в* – с диффузионным кольцом p-типа; *г* – с трехслойным металлическим контактом; *д* – с электродом в виде эллипсоида вращения

используют способ формирования расширенного металлического контакта из золота или введения в структуру кристалла диффузионного кольца p-типа под краем металлического контакта (см. рис. 2.26, *в*). Наличие материала p-типа исключает сильные поля на краю и образует параллельно барьеру Шоттки обратно смещенный p-n-переход, который предназначен для создания выпрямительного силового диода и будет пробиваться при напряжениях, определяемых концентрацией донорных атомов примесей $N_д$.

Такая структура барьера Шоттки с кремнием n-типа (см. рис. 2.26, *в*) позволяет получить силовые диоды Шоттки в виде экспериментальных образцов с удельным сопротивлением $\rho_n \approx 25$ Ом · см, несколькими охранными кольцами и напряжением лавинного пробоя $U_{проб} \geq 1000$ В.

Дальнейшие конструктивно-технологические разработки привели к созданию планарно-эпитаксиального кремниевого барьера Шоттки [55] с трехслойным металлическим контактом, например Au–Ti–Pt (рис. 2.26, *г*), площадью < 1 см^2, на прямые токи ≥ 10 А при обратных напряжениях ≥ 50 В, с обратными токами порядка $I_s \approx 20 \cdot 10^{-3}$ А. Была разработана методика расчета барьера Шоттки с металлическим электродом в форме эллипсоида вращения или эллиптического цилиндра (рис. 2.26, *д*) «утопленного» вглубь полупроводника на глубину $\Delta = 0{,}05$ мкм, в предельном же случае этот электрод сводится к металлическому диску либо металлической полоске, расположенным по поверхности полупроводника, т.е. это говорит о плоской природе контакта металл–полупроводник и не объясняет физической природы возникновения краевого эффекта и не содержит реальных структур, лишенных краевого эффекта. Однако авторы [55] верно отметили факт, что на краях металлического листа контакта металл–полупроводник n-типа (в виде плоского диска или плоского прямоугольного листа) формируется поверхностная плотность заряда σ_{ss} очень большой величины, создающая краевое электрическое поле напряженности E_s также большой величины, в пределе стремящейся к бесконечности ($E_s \to \infty$).

Естественно, это приводит к существенному снижению величины потенциального барьера Шоттки для электронов вблизи металлических краев и, как следствие, к увеличению электронного тока в обратном направлении, дополнительно к электронному току, обусловленному термоэлектронной эмиссией Ричардсона–Дэшмана.

Результаты анализа конструкций существующих полупроводниковых приборов с плоскими контактами и монокристаллами полупроводников в виде плоских пластин показывают, что из-за их геометрической формы происходит возникновение явлений и процессов, которые отрицательно влияют на характеристики прибора.

«Краевой эффект» повышает величину тока утечки и снижает значение напряжения пробоя. Выполнение фасок и «охранных колец» изменяет площадь плоских контактов и приводит к шунтированию рабочего тока.

Формальное увеличение площади пластин полупроводников до 150...200 мм в диаметре вызывает большие трудности при получении монокристаллов с равномерным распределением удельного сопротивления по радиусу и малыми остаточными термомеханическими напряжениями. При повышении мощности прибора возникают сложности с отводом тепла.

Конструктивно-технологические способы подавления краевого эффекта в полупроводниковых структурах с барьером Шоттки

Конструктивно-технологическая эволюция контакта металл–полупроводник n-типа с барьером Шоттки от плоской модели с краевым эффектом до цилиндрической с подавленным краевым эффектом (рис. 2.27) должна осуществляться с помощью теоретических конформных преобразований Кристоффеля–Шварца [53].

Например, при задании на плоскости z потенциалов U и силовых линий электрического поля E в форме комплексного числа:

$$z = x + jy = k\,\mathrm{ch}\,\frac{(U + jE)}{m} = k\,\mathrm{ch}\left(\frac{U}{m}\right)\cos\left(\frac{E}{m}\right) + jk\,\mathrm{sh}\left(\frac{U}{m}\right)\sin\left(\frac{E}{m}\right); \qquad (2.9)$$

а функция преобразования на плоскости W задана в форме:

$$W = mA\,\mathrm{ch}(z/k), \qquad (2.10)$$

где m, k, A – некоторые числовые коэффициенты.

Очертания электродов в плоскости z могут быть самыми разнообразными, но достаточно точно должны повторять форму эквипотенциальной поверхности (эквипотенциальной линии), поэтому уравнение (2.9) при $U = \mathrm{const}$ приводится к уравнению гиперболы вида:

$$\frac{x^2}{k^2\cos^2(U/m)} - \frac{y^2}{k^2\sin^2(U/m)} = 1, \qquad (2.11)$$

с полуосями $a = k\cos(U/m)$; $c = r\sin(U/m)$.

Это семейство конфокальных гипербол с фокусным расстоянием $\sqrt{a^2+c^2}=k$. Оно определяет форму металлических контактов полупроводниковой сферы с барьером Шоттки.

В свою очередь, уравнение (2.9) приводится при $E = \text{const}$ к виду:

$$\frac{x^2}{k^2\text{ch}(E/m)}+\frac{y^2}{k^2\text{sh}(E/m)}=1, \qquad (2.12)$$

с полуосями $a = k\text{ch}(E/m)$; $c = k\text{sh}(E/m)$.

Это семейство конфокальных эллипсов с фокусным расстоянием от центра $\sqrt{a^2+c^2}=k$. Оно определяет форму силовых линий электрического поля напряженностью E между гиперболическими контактами. Такая форма силовых линий, расположенных друг от друга на величину m, не содержит деформированных силовых линий электрического поля, ответственных за краевой эффект. Форма контактов является промежуточной между плоской структурой (см. рис. 2.27, *а*) и цилиндрической (см. рис. 2.27, *б*), обладающей замкнутой поверхностью 2-го порядка.

Представим переход от плоской структуры к окружности (любые сечения цилиндра) в форме комплексного числа:

$$z = x + jy = E + jU = A\ln(W/R_o), \qquad (2.13)$$

где $U = A\ln(R/R_o)$; $E = A\beta$–лучи; $A = d/\pi$, d – расстояние между пластинами плоского конденсатора.

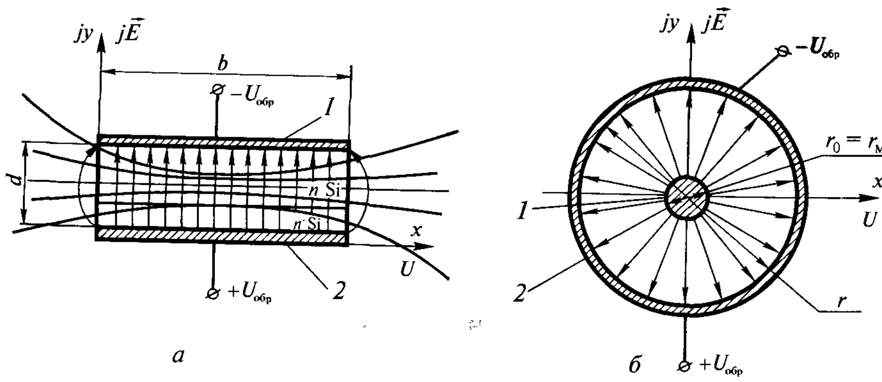


Рис. 2.27. Преобразование барьера Шоттки с плоскими контактами (*а*) в барьер Шоттки Si *n*-типа с цилиндрическими металлическими контактами (*б*) с помощью конформных отображений Кристоффеля–Шварца:
1 – верхний металлический электрод; *2* – нижний металлический электрод

Если $A\ln(R/R_o) = \text{const}$; $U = \text{const}$, то это уравнение равного потенциала в виде окружностей с радиусом

$$R = R_o\exp(b\pi m/d), \qquad (2.14)$$

где b – длина пластины конденсатора (см. рис. 2.27, *а*); R_o – единичный радиус, равный радиусу внутреннего металлического контакта (см. рис. 2.27, *б*); m – номер эквипотенциальной окружности.

Силовые линии электрического поля E определяются уравнением $E = A\beta$, где $\beta = 2\pi$, и представляют собой прямые линии в виде лучей, перпендикулярных к эквипотенциальным поверхностям. Очевидно, что такая структура тем более не содержит деформированных силовых линий электрического поля напряженностью E_s, ответственного за проявление краевого эффекта.

Для решения уравнения Пуассона по теореме Гаусса для контакта металл–полупроводник с барьером Шоттки можно воспользоваться решением, приведенным в работе [55] для *p-n*-переходов типа p^+-n с резким распределением атомов примесей $N_А$, $N_Д$ при условии $N_А \gg N_Д$. Результат решения можно применять для контактов с барьером Шоттки с целью расчета номинального значения напряжения пробоя $U_{проб}$, в том числе и для кремниевых непланарных структур с барьером Шоттки цилиндрической формы (см. рис. 2.27, *б*).

Поэтому, аналогично с *p-n*-переходами вводится коэффициент идентификации β напряжения пробоя $U_{проб}$ непланарного барьера Шоттки цилиндрической формы по отношению к напряжению пробоя $U_{проб}$ планарно-эпитаксиального барьера Шоттки:

$$\beta_{цил}=\frac{U_{проб.ц\ БШ}}{U_{проб.пл\ БШ}}=\frac{R_o}{W_n}\left(\left(\frac{2W_n}{R_o}+1\right)^{1/2}+1\right); \qquad (2.15)$$

$$U_{проб.пл\ БШ}=\frac{1}{2}\left\{\ln\left(\frac{a}{a-1}\right)\left(\frac{m+1}{A}\right)\right\}^{2(m+1)}\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{q}\right)^{(m-1)/(m+1)}N_Д,$$

где $a = \alpha_p/\alpha_n$ (α_n, α_p – коэффициенты ударной ионизации для электронов и дырок соответственно); $A = \alpha_p/E_{пр}^m$ – поправочный коэффициент; $E_{пр}$ – напряженность электрического поля в области пространственного заряда (ОПЗ); m – показатель аппроксимации (для Si $m \approx 3...5{,}5$); W_n – ширина области пространственного заряда (ОПЗ) в барьере Шоттки; R_o –

средний радиус барьера Шоттки цилиндрической формы; $N_д^+$ – концентрация положительных ионов донорной примеси; $\varepsilon\varepsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость полупроводника и свободного пространства, соответственно (для Si $\varepsilon = 12$).

Из формулы (2.15) следует, что с уменьшением среднего радиуса R_o, при $R_o \to W_n$ в цилиндрическом барьере Шоттки на внутреннем электроде концентрируются силовые линии электрического поля аналогично *p-n*-переходу, которые провоцируют поверхностный пробой на краю, и, наоборот, при $R_o \gg W_n$ – напряжение пробоя $U_{проб.цил} \to U_{проб}$ идеального барьера Шоттки, обусловленного концентрацией примеси $N_д$.

Поверхностные явления в полупроводниковых структурах с замкнутой цилиндрической поверхностью второго порядка

В отечественной литературе [56] полупроводниковые структуры с замкнутой поверхностью 2-го порядка с центральным потенциальным металлическим контактом цилиндрической формы и сферической симметрии рассматривались в виде объемных *p-n*-переходов. В зарубежной литературе [57] появились сообщения о создании МОП-транзисторов и интегральных схем, в том числе и выпрямительное устройство на кремниевой сферической подложке диаметром 1 мм, но без центрального потенциального металлического контакта.

С математической точки зрения [53] цилиндр – поверхность 2-го порядка, образованная движением отрезка, параллельного выбранной оси, т. е. уравнения вида $f(xy) = 0$; $f(z) = 0$; $(yz) = 0$ определяют цилиндры, образующие которых параллельны соответственно осям *oz*, *oy*, *ox* и удовлетворяют уравнению

$$a_{11}x_2 + a_{22}y_2 + a_{33}z_2 + 2a_{12}xy + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{14}x + 2a_{34}z + a_{44} = 0.$$

С помощью инвариантов Δ, δ, *S* и *T* и их знаков по методике [53], можно выбрать соответствующую поверхность 2-го порядка, зная коэффициенты при *a*.

Например, уравнение эллиптического цилиндра в виде функции $x^2/a^2 + y^2/c^2 = z$ с осью *oz*. Это же уравнение описывает прямой круговой цилиндр, но при $a = c = R$, $z = l_ц$.

Рассмотрим цилиндрическую структуру (рис. 2.28) и ее краевые эффекты, связанные с неравномерным распределением электрических за-

рядов Q_{ss} по поверхностям как внешнего, так и внутреннего металлических цилиндрических контактов.

Геометрические размеры цилиндрической структуры следующие: $S\delta_2 = 2\pi r_2 l_z$ – боковая поверхность внешнего цилиндра; $S\delta_1 = 2\pi r_1 l_z$ – боковая поверхность внутреннего цилиндра; $V_{цк} = 2\pi l_z(r_2 - r_1)r_0$ – объем полупроводникового кольца; r_0 – средний радиус полупроводниковой структуры; S_m – торцевая площадь любого, в том числе и проводящего кольца: $S_m = 2\pi l_z(r_{n+1} - r_n)$; r_{n+1}, r_n – радиус соответствующего слоя в цилиндрической структуре.

Предположим, что поверхностная плотность заряда изменяется вдоль образующей, например, верхнего проводящего цилиндра по тому же закону, что и для плоского прямоугольного контакта по уравнению (2.4):

$$\sigma_y = \sigma_{o_ц} + kz. \qquad (2.16)$$

Суммарный поверхностный заряд Q_{ss} на боковой поверхности цилиндра (2.15) определяется по формуле:

$$Q_{ss_ц} = \iint_s \sigma_ц \cdot ds = \iint_s \sigma_ц \cdot dR \cdot dz = \int_0^R dR \int_0^{l_z} (\sigma_{o_ц} + kz) = 2\pi R(\sigma_{o_ц} l_z + k l_z^2). \qquad (2.17)$$

По законам электростатики [58, 59, 60], полный заряд Q_{ss} как на проводящей прямоугольной, так и на цилиндрической поверхностях не

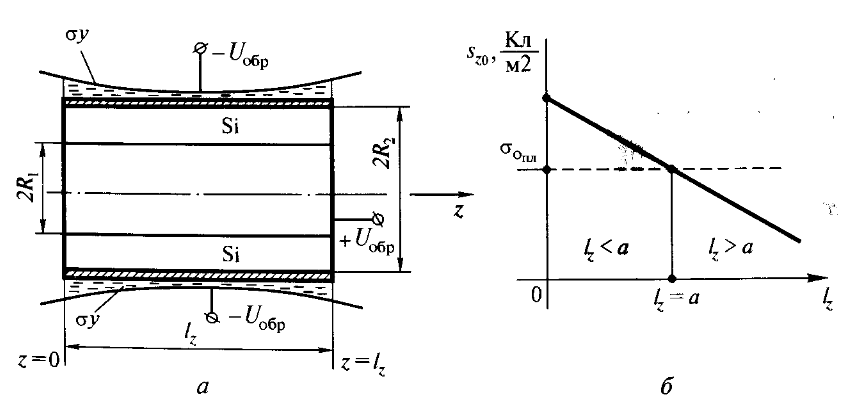


Рис. 2.28. Распределение поверхностной плотности заряда σ_z по образующей цилиндра (*а*) и зависимость плотности $\sigma(z)$ по поверхности цилиндра от геометрических размеров (*б*):
l_z – длина образующей цилиндра по оси *z*, *a* – большая сторона плоского прямоугольного контакта с эквивалентной площадью, $\sigma_{опл}$ – усредненное значение поверхностной плотности заряда на плоском металлическом электроде

изменяется по величине, но он перераспределяется при постоянно приложенном напряжении U_0 между обкладками по поверхности, особенно на краях при $x = a$; $y = b$ (см. рис. 2.23) или $r = R$; $z = l_z$ (рис. 2.28), т.е.

$$Q_{ss_ц} = 2\pi R(\sigma_{o_ц} + kl_z^2/2);$$

$$Q_{ss_{gk}} = b(\sigma_{o_ц} a + ka^2/2).$$

Полагая, что полный электрический заряд на плоской поверхности $Q_{ss_{пл}}$ равен полному заряду на цилиндрической поверхности $Q_{ss_ц}$ при эквивалентной площади контактов $S_ц = S_{пл} = S_{экв} = 2\pi Rl_z = ab$, т.е. $Q_{ss_{пл}} = Q_{ss_ц}$, получим:

$$\sigma_{o_ц} = \sigma_{o_{пл}} - k(l_z a/2); \quad (2.18)$$

где k – коэффициент пропорциональности, одинаковый для обеих поверхностей.

Распределение поверхностной плотности зарядов $\sigma_o^+(z)_ц$ по внутренней цилиндрической поверхности соответствует тому же закону [см. (2.16, 2,17)].

Из формулы (2.18) и графика (рис. 2.28, *б*) видно, что в цилиндрических структурах распределение поверхностной плотности зарядов $\sigma_ц$ по длине образующей цилиндра меньше плотности поверхностного заряда $\sigma_{пл}$ на металлических обкладках плоского конденсатора с эквивалентной площадью $S_{эк} = S_{пл} = S_ц$ при геометрических размерах

$$\gamma_1 = k\left(\frac{l_z - a}{2}\right), \quad (2.19)$$

и суммарный заряд Q_{ss} также подчиняется принципу эквивалентности $Q_{ss_{экв}} = Q_{ss_{пл}} - Q_{ss_ц}$ при одном и том же обратном напряжении $U_{обр} = U_{обр_{пл}} = U_{обр_ц}$.

Формулы (2.18), (2.19) даются впервые, они определяют степень краевого эффекта как в плоских, так и в цилиндрических полупроводниковых структурах. Из них следует, что в цилиндрических структурах краевое электрическое поле напряженностью $E_{s_ц}$, пропорциональное по законам электростатики поверхностной плотности зарядов $\sigma_ц$, уменьшается по сравнению с краевым полем плоской структуры на величину γ:

$$E_{s_ц}/E_{s_{пл}} = 1 - \gamma/\sigma_{пл}. \quad (2.20)$$

Коэффициент пропорциональности k, Кл/м^3,определяет объемное распределение электрических зарядов в приконтактном слое металлического электрода, величина его определяется типом металла, дебаевской длиной экранирования $l_д$ не только в металле, но и в полупроводнике, n^+- или p^+-слоях, и геометрией металлического слоя контакта.

Например, коэффициент k для меди равен, Кл/см^3 $9{,}8 \cdot 10^9$, для алюминия $3{,}3 \cdot 10^{-9}$, для щелочноземельных металлов $\leq 1{,}0 \cdot 10^{-9}$ и т. д., в то время как усредненное значение σ_o поверхностных состояний находится в пределах $10^{-8}...10^{-7}$.

Если принять эквивалентную величину поверхностного заряда равной $Q_{ss_{экв}} = Q_{ss_{пл}} = Q_{ss_ц}$, не прибегая к методу эквивалентной площади (метод эквивалентной площади не применим для структур малой площади $S_{экв} < 1{,}0$ см^2), то усредненное значение поверхностной площади зарядов $\sigma_{o_ц}$, $\sigma_{o_{пл}}$ можно рассчитать:

$$\sigma_{o_ц} = Q_{ss_{экв}}/2\pi Rl_z; \quad \sigma_{o_{пл}} = Q_{ss_{экв}}/ab. \quad (2.21)$$

Полагая, что $R = a$; $l_z = a$; $b = a$, получим:

$$\sigma_{o_ц} = Q_{ss_{экв}}/2\pi a^2; \quad \sigma_{o_{пл}} = Q_{ss_{экв}}/a^2, \quad (2.22)$$

т.е. $\sigma_{o_ц}/\sigma_{o_{пл}} = 1/2\pi$ – поверхностная плотность электрического заряда на цилиндрическом электроде в 2π раз меньше поверхностной плотности заряда на плоском электроде.

Следовательно, как показывает расчет по формулам (2.18 – 2.20), краевой эффект в цилиндрических структурах электрических конденсаторов проявляется в меньшей степени, нежели в плоских, если считать, что $R_1 \gg W_{p-n} = \text{const}$ (рис. 2.29).

Однако влияние внутреннего потенциального контакта цилиндрической полупроводниковой структуры p^+-n-n^+-типа на уровень краевого эффекта становится определяющим, если его радиус R_1 уменьшается до величины W_{p-n}, т.е. $R_1 \to W_{p-n}$. Это хорошо показано на основании решения теоремы Гаусса (уравнения Пуассона) расчетами как отечественных [47], так и зарубежных исследователей [48] (рис. 2.30).

Другими словами, если радиус внутреннего цилиндра R_1 соизмерим с шириной области объемного заряда W_{p-n} при обратном смещении p-n-перехода, то напряженность электрического поля в объеме p-n-перехода E_{p-n} (см. рис. 2.30) становится неоднородной, ее величина больше вблизи поверхности внутреннего цилиндра и меньше – вблизи поверхности внешнего цилиндра. Это дополнительно порождает краевое поле на торцевой поверхности цилиндрической структуры и уменьшает напряжение

пробоя в несколько раз, по сравнению с напряжением пробоя плоского p-n-перехода.

Однако следует отметить, что напряженность электрического поля в объеме p-n-перехода, рассчитанная с помощью теоремы Гаусса (уравнение Пуассона), флуктуирует вокруг номинального значения и, как показывает расчет, изменение напряжения пробоя $U_{\text{проб}}$ для Si и Ge вокруг номинального значения $U_{\text{проб}}$, при флуктуации примесей N_{A}, $N_{\text{д}}$ по законам современных технологий изменяется в пределах $\Delta U_{\text{проб}} \approx 0{,}05...0{,}6$ В, что является достаточно точным приближением:

$$\Delta U_{\text{проб}} = C^{1/2}\left(\frac{qE_{p\text{-}n}}{4\varepsilon\varepsilon_0}\right)^{1/2},$$

где $C = (N_{\text{д}} + N_{\text{A}})/(N_{\text{д}} - N_{\text{A}})$ — фактор компенсации.

Следовательно, объемное флуктуирование атомов примесей N_{A}, $N_{\text{д}}$ в p-n-переходе не может быть причиной появления краевого поля, так как оно создается зарядами, флуктуирующими по свободным поверхностям полупроводниковой структуры под действием других физико-химических процессов.

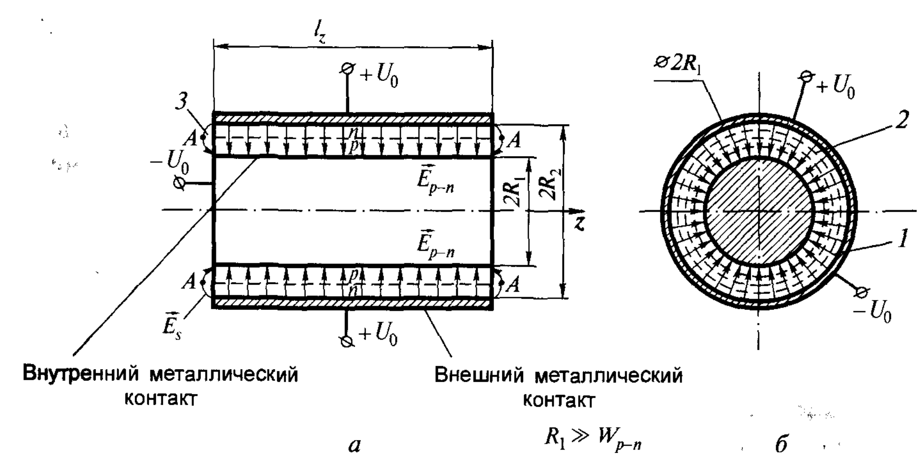


Рис. 2.29. Распределение напряженности электрического поля $E_{p\text{-}n}$ по длине цилиндрической структуры с p-n-переходом при обратном смещении (*а*) в сечении цилиндрической структуры (*б*) при условии $R_1 \gg W_{p\text{-}n}$:

1 — вектор $E_{p\text{-}n}$ по кольцевому объему p-n-перехода; *2* — распределение эквипотенциальных линий этого же поля по сечению цилиндрической структуры; *3* — вектор крайнего поля E_s на торцах цилиндрической структуры; R_1, R_2 — радиус внутреннего и внешнего цилиндров, соответственно

Краевое поле E_s может увеличиваться или уменьшаться на границе раздела, в том числе и на торцевой поверхности двух диэлектрических сред по законам преломления

$$E_s/E_{p\text{-}n} = \varepsilon_1/\varepsilon_2$$

и широко используется для защиты открытых поверхностей полупроводниковых кристаллов диэлектриками типа SiO_2, Si_3N_4 и др.

Чтобы полностью исключить вероятность поверхностного пробоя в полупроводниковых структурах непланарного типа, например, цилиндрической формы, необходимо с помощью более высоких технологий формировать низколегированные участки p-i-n-типов с таким расчетом, чтобы ширина области объемного заряда $W_{p\text{-}n}$ цилиндрического p-n-перехода плавно увеличивалась к торцевым областям, где p-n-переход выходит на поверхность с максимальной шириной $W_{p\text{-}n_{\max}}$, как показано на рис. 2.31 и в уравнении:

$$S_{p\text{-}n} = 2\text{p}\int_{z=0}^{z=z/2} W(z)\sqrt{1+[W(z)]^2}\,\text{d}z,$$

которое определяет площадь p-n-перехода, равного площади поверхности вращения гиперболоида однополостного [54] при граничных условиях:

$$W_{p\text{-}n_{\min}}\big|_{z=0} = R_2 - R; \quad W_{p\text{-}n_{\min}}\big|_{z=z/2} = R_2' - R_1'.$$

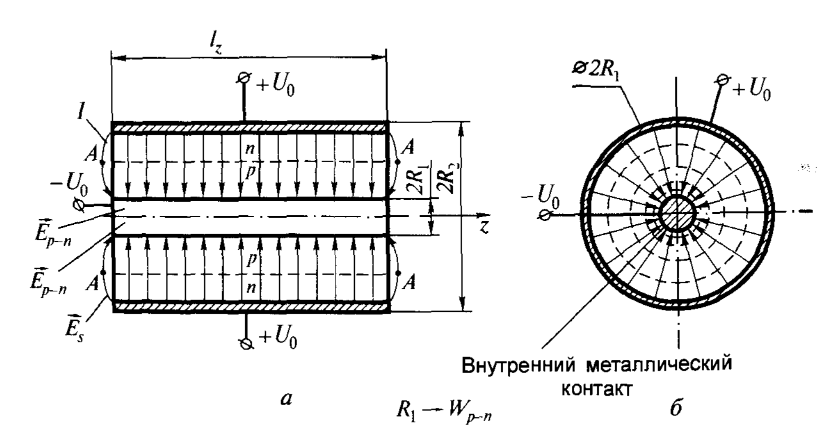


Рис. 2.30. Распределение напряженности электрического поля $E_{p\text{-}n}$ по длине цилиндрической структуры с p-n-переходом при обратном смещении (*а*) в сечении цилиндрической структуры (*б*) при условии $R_1 \to W_{p\text{-}n}$:

1 — краевое поле

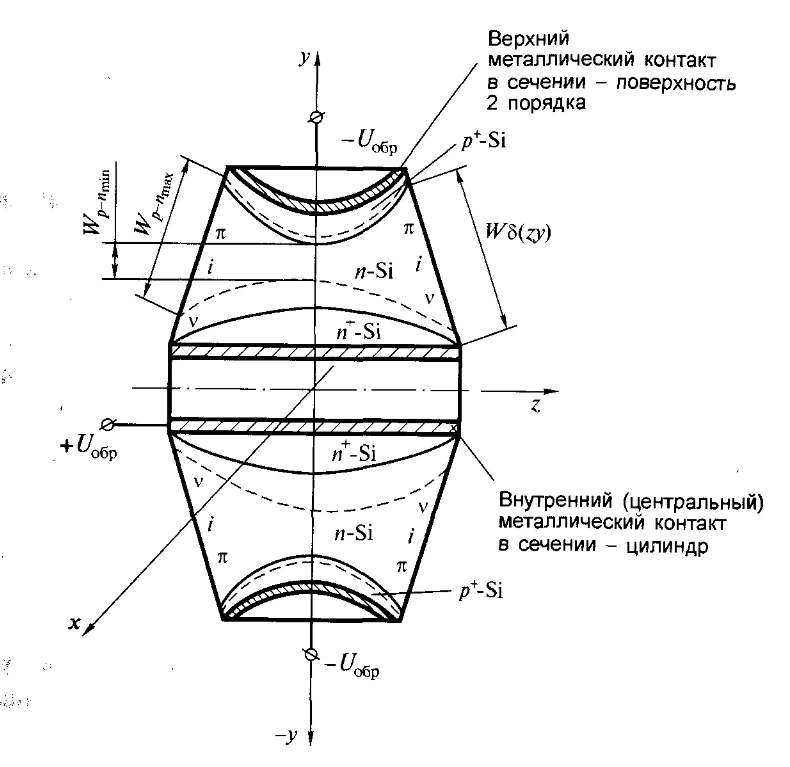


Рис. 2.31. Гипотетическая модель полупроводниковой структуры p^+-n-n^+-типа в виде однополостного гиперболоида вращения $x^2/a^2 + y^2/b^2 - z^2/c^2 = 1$ с металлическими контактами, обладающими поверхностью второго порядка:
π, *i*, ν – слои полупроводника с переменным уровнем легирования на боковой поверхности гиперболоида; $W_{\delta(zy)}$ – толщина базы *n*-Si в виде фигуры вращения; $W_{p\text{-}n_{min}}$ – рабочее значение ширины области объемного заряда *p*-*n*-перехода; $W_{p\text{-}n_{max}}$ – максимальное значение ширины области объемного заряда на боковой поверхности гиперболоида вращения

Таким образом, для полупроводниковых кремниевых структур выпрямительных приборов, например p^+-n-n^+-типа, с площадью *p*-*n*-перехода $S_{p\text{-}n} \geq 1$ см^2 следует применять структуры с металлическими контактами, имеющие формулу поверхности 2-го порядка (см. рис. 2.31), в том числе и для непланарных структур цилиндрической формы, обладающих краевыми эффектами, которые значительно ослаблены по сравнению с плоскими структурами с эквивалентной площадью $S_{p\text{-}n_{ц}} = S_{p\text{-}n_{пл}} = a^2$, где a – сторона квадрата плоского кристалла.

Технологические проблемы производства непланарных полупроводниковых приборов

Изготовление неплоской поверхности для создания полупроводникового прибора создает множество технологических трудностей, т.к. в электронном приборостроении все операции производятся «на плоскости». Но вместе с тем, применение непланарных подложек, как было показано выше, позволяет создать новое поколение полупроводниковых приборов с более высоким уровнем рабочих и эксплуатационных характеристик, чем у традиционных, изготовленных на основе планарных структур.

Полупроводниковый выпрямительный прибор (диод) изготовляется на основе двухслойной структуры, состоящей из высоколегированного $n^+(p^+)$- и низколегированного $n(p)$-слоев. Толщина первого может составлять 200...500 мкм при удельном сопротивлении 0,005...0,2 Ом·см, второго – 2...40 мкм, удельное сопротивление от 0,5 Ом·см и выше.

Технология производства таких структур известна и хорошо освоена в производстве.

Для изготовления непланарного выпрямительного диода с замкнутым в виде кольца *p*-*n*-переходом или барьером Шоттки требуется двухслойная структура, но в виде полого цилиндра. Технологии изготовления таких структур на поверхности цилиндра пока не существует.

Некоторая научная информация о том, что на неплоской поверхности полупроводникового монокристалла возможно изготовление структур для силовых полупроводниковых приборов, имеется в отечественной и зарубежной литературе [57]. Известно, что для изготовления приборов и микросхем используются сферические подложки, которые представляют собой кремниевые сферы диаметром 1...1,2 мм, получаемые в специальной плазменной печи. Затем поверхности этих сфер – гранул подвергают обработке, которую проводят в герметичных кварцевых трубах, что позволяет отказаться от «чистых помещений» и сократить производственные расходы. Фирмой «Ball Semiconductor» разработан технологический процесс трехмерной фотолитографии, что является достижением в области электронных технологий. Сообщается также, что разработаны способы соединения гранул в блоки и способы их монтажа на единых платформах – корпусах для создания более сложных устройств.

Однако использование сплошных сфер диаметром 1...1,2 мм для изготовления мощных выпрямительных приборов не представляется целесообразным. Могут возникнуть трудности с отводом тепла, особенно из

гранул, собранных в трехмерный блок, достаточно сложно будет изготовить металлические контакты к сферической поверхности, чтобы избежать остаточных напряжений в кремнии.

Применение трубчатых профилированных монокристаллов кремния 3...5...10 мм при толщине стенки 0,3...0,5 мм позволит избежать указанных трудностей.

Преимущества полого цилиндра по сравнению со сплошной сферой заключаются в следующем:

– на внешней поверхности цилиндра можно сформировать *p-n*-переход или барьер металл–полупроводник теоретически любой площади;

– изготовление внутреннего и внешнего токопроводящих контактов одинаковой площади позволит избежать шунтирования тока в прямом направлении;

– подавление краевого эффекта позволит понизить величину тока утечки при обратном напряжении, как было показано ранее;

– отвод тепла от работающего прибора можно осуществлять, пропуская хладагент (газ или жидкость) сквозь сам прибор. При этом отпадает необходимость в массивных металлических теплокомпенсаторах;

– изготовление замкнутых кольцевых барьеров металл–полупроводник или *p-n*-переходов возможно на существующем оборудовании.

Преимущества цилиндрической подложки могут быть реализованы только в том случае, если качество профилированного монокристалла будет таким же, как и у пластины, вырезанной из слитка.

В существующих условиях возможны два пути создания промышленной технологии получения высококачественных трубчатых подложек:

– Механическая резка труб из цельного слитка высокоомного кремния каким-либо специальным инструментом; последующая шлифовка, полировка и химико-динамическое травление поверхности.

– Выращивание трубчатых монокристаллов кремния методом Степанова [61].

Оба этих способа имеют свои преимущества и недостатки.

Механическая резка коронкой сохранит качественную структуру материала внутри заготовки, но неизбежно приведет к большим потерям качественного кремния из слитка и удорожанию подложек–заготовок. Теоретически можно использовать остатки слитков диаметром 150...2000 мм – обрезь и центральные стержни из высверленных трубок для изготовления традиционных планарных подложек. Однако маловероятно, что такой материал будут брать изготовители планарных подложек, из-за малых диаметров стержней ~ 3 мм.

Возможно, какой-либо интерес для производства могут представлять стержни диаметром 30...40 мм, высверленные из труб под сверхмощные полупроводниковые приборы, однако в настоящее время требуются подложки диаметром 5...7 мм, что делает невыгодным изготовление их механической резкой.

Анализируя технологию роста профилированных монокристаллов (труб) кремния методом Степанова и результаты, полученные в 80-х годах, можно заключить, что были получены [61] профильные изделия диаметром от 4...5 мм до 25...30 мм с толщиной стенки от 0,15 до 3 мм из кремния и арсенида галлия. Такие профили позволят изготавливать широкий набор приборов на рабочие токи от 3...5 до 500...600 А. Однако качество материала было много хуже, чем в слитках, полученных методом Чохральского и БЗП. Полученные профили предназначались для изготовления солнечных элементов, поэтому направление роста составляло ориентацию <011>; на боковой поверхности образцов после травления явно проступала мозаичная блочная структура. Степень легирования кремния составляла $10^{14}...10^{15}$ см$^{-3}$; время жизни неосновных носителей заряда не превышало 1 мкс.

Кремний такого качества не может быть основой для изготовления непланарных полупроводниковых приборов.

Несмотря на указанные недостатки, метод Степанова, очевидно, может быть использован для получения трубок – заготовок для изготовления непланарных подложек, т.к. выращивание качественных профилированных монокристаллов снижает потери кремния при механической обработке.

С этой целью необходимо провести глубокие теоретические исследования процессов тепло- и массопереноса при выращивании профилированных монокристаллов кремния <100> либо <111>; разработать новые конструкции формообразователей и тепловых зон ростовых установок; создать методики и аппараты управления процессами тепло- и массопереноса при росте монокристалла; разработать методики измерения основных структурных и электрофизических параметров получаемых профилей.

Следующей технологической проблемой является разработка процесса формирования высокоомного рабочего слоя на цилиндрической поверхности низкоомной подложки. Закономерности эпитаксиального роста из паровой фазы на непланарную поверхность в настоящее время изучены слабо, имеются лишь отдельные данные [62].

Процессы молекулярно-лучевой эпитаксии на непланарную поверхность в научной литературе не описаны.

Вероятно, могут быть созданы способы формирования двухслойной структуры, либо с помощью облучения подложек тепловыми нейтронами, либо испарением легколетучей примеси, которой является фосфор, из приповерхностных слоев высоколегированной подложки.

В Московском институте стали и сплавов работы по направлению «Непланарная электроника» проводятся с 1999 года. За это время совместно с АО «Элекс» (г. Александров) и Томилинским электронным заводом удалось решить некоторые задачи и отработать элементы промышленной технологии производства первых непланарных выпрямительных диодов с барьером Шоттки.

К настоящему времени решены следующие технологические задачи:

– разработана технология механической и химико-динамической обработки внутренней и внешней поверхностей цилиндрических подложек;

– разработаны способы нанесения замкнутых металлических слоев на цилиндрическую поверхность;

– разработан способ резки профильных кристаллов на заготовки и обработки их торцов;

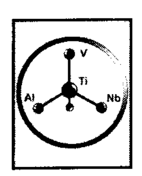
– предложена конструкция металлических силовых токопроводящих контактов к цилиндрической поверхности;

– экспериментально показана возможность эпитаксиального выращивания замкнутых монокристаллических слоев кремния на боковой поверхности цилиндрической низкоомной подложки;

– разработана и изготовлена оснастка для измерения основных электрофизических характеристик и контроля качества структуры этих слоев.

В настоящее время ведутся работы по совершенствованию технологии получения профилированных монокристаллов кремния методом Степанова.

3 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ



3.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционный материал (КМ) – это материал, состоящий из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своей природе или химическому составу, где компоненты объединены в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими (компонентами), оптимальное сочетание которых позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от комплекса свойств компонентов.

Компонент, непрерывный во всем объеме композиционного материала, называется матрицей. Компонент или компоненты прерывистые, разъединенные матрицей, называются арматурой или армирующим компонентом, или, иногда, наполнителем. Понятие «армирующий» означает «введенный в материал с целью изменения его свойств», но не несет в себе однозначного понятия «упрочняющий».

Композиционный материал классифицируется по нескольким основным признакам: а) материалу матрицы и армирующих компонентов; б) структуре: геометрии (морфологии) и расположению компонентов (структурных составляющих); в) методу получения; г) области применения. Рассмотрим некоторые аспекты классификационных характеристик композиционных материалов.

Материал матрицы и армирующих компонентов. Характеристика композиционных материалов по материалу матрицы и армирующих компонентов указывает на их физико-химическую природу. В настоящее время по материалу матрицы различают:

1. ***Металлические композиционные материалы или композиционные материалы на основе металлов и сплавов.*** Чаще всего используются алюминий, магний, титан, медь и сплавы на их основе. Также делаются попытки использовать в качестве матрицы высокопрочные стали, тугоплавкие металлы и сплавы.

2. ***Композиционные материалы на основе интерметаллидов***, когда в качестве матрицы используются интерметаллиды – химические соединения металлов с металлами. Это относительно новый класс композиционных материалов, в котором в качестве материала матрицы используются жаропрочные интерметаллиды Ti_3Al, $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al и др. [1]. Иногда к этой группе КМ относят композиты на основе силицидов металлов типа $MoSi_2$, Nb_5Si_3 и т. д.

3. ***Керамические композиционные материалы.*** В качестве матрицы этих материалов используются неорганические соединения оксидов, карбидов, нитридов и т. п. Это относительно новый класс композиционных материалов, который имеет перспективы, как класс супержаропрочных материалов [2].

4. ***Композиционные материалы на основе неметаллических компонентов.*** Это прежде всего композиционные материалы на основе углерода, которые считаются одними из самых перспективных конструкционных материалов, особенно в сочетании с углеродными волокнами [3].

5. ***Композиционные материалы с матрицей из полимеров.*** Эпоксидные, полиэфирные и некоторые другие термоактивные смолы, а также полимерные термопласты являются наиболее широко распространенной группой конструкционных композитов. В качестве армирующих компонентов (наполнителей) полимерных композиционных материалов (ПКМ) обычно применяют твердые наполнители: непрерывные и дискретные волокна различной природы, ткани и нетканые материалы на основе этих волокон. Наибольшее распространение получили пластики, армированные стеклянными, углеродными, органическими, борными и некоторыми другими видами волокон.

Армирующие компоненты, или наполнители во многом определяют свойства КМ. В настоящее время широкое применение нашли армирующие компоненты, изготовленные из: 1) металлов и сплавов (сталь, бериллий, вольфрамат титана и др.); 2) неметаллов, таких как углерод и бор; 3) керамики Al_2O_3, SiC, TiB_2, TiC, AlN и др.; 4) стекол, таких как стекло Е и стекло S; 5) органических веществ, таких как лавсан, кевлар, полиэтилен и др.

Физико-механические свойства компонентов, наиболее широко используемых в настоящее время в качестве наполнителей, приведены в табл. 3.1 и 3.2.

Структура: геометрия (морфология) и расположение компонентов структурных составляющих. Классификация композиционных материалов по геометрии компонентов в определенной степени остается дискуссионной, так как она тесно связана с классификацией по структуре и расположению компонентов и очень часто их не разделяют. Тем не менее мы полагаем, что для лучшего понимания механики и физико-химии композиционных материалов такую классификацию провести целесообразно. Наиболее подходящей, на наш взгляд, является классификация по

Таблица 3.1. **Свойства керамических наполнителей в виде частиц и гранул**

Свойство	TiB_2	SiC	Al_2O_3	B_4C	BN	TiC	Si_3N_4	AlN
Кристаллическая структура	Гекс.	Гекс.	Гекс.	Ромб.	Гекс.	Кубич.	Гекс.	Гекс.
Плотность, г/см^3	4,52	3,19...3,21	3,9...4,0	2,51	2,25	4,9...4,99	3,18...3,44	3,25...3,3
ТКЛР$\times10^6\times$К$^{-1}$	4,6...8,1	4,63...4,7	3,6...9,5	4,78...5,0	0,8...7,5	6,52...7,15	2,5...2,75	53
E, ГПа	500	350...490	380...490	440...480	90	440	280...380	350...380
$\sigma_в$, ГПа	1,29	0,4...1,7	0,2...6,5	0,35...3,5	1,2...1,38	1,2...1,54	0,48...1,5	3,5...7,0
$\sigma_{сж}$, ГПа	–	1,4...17	1,7...2,5	1,4-3,4	–	–	–	–
HV, ГПа	–	24...28	15...18	37	–	32	–	12
$T_{пл}$, К	3253	2873...2970	2313	2723	3253	3433	2173	2703

Таблица 3.2. **Сравнительные свойства волокон**

№ п/п	Волокна	ρ, г/см^3	σ, ГПа	*E*, ГПа	ε, %	σ/ρ, км	$E/\rho\times10^3$, км	Диаметр, мкм	$T_{пл}$,°C/$T_{длит.раб.\ на\ возд}$, °C
1	Вольфрам (волочение)	19,2...19,3	3,3...4	402...410	–	20	20	10 (до 250)	3400/800
2	Жаростойкая сталь (волочение)	7,8...7,9	4...4,13	176...200	–	50	20	50...100	1620/–
3	Бериллий	1,85	1,1...1,3	290...310	–	71	163	130	1285/–
4	Тантал	11,66	0,62	193	–	37	11,6	100..200	3000/–
5	Титан	4,5...4,7	0,55...1,93	115...120	–	27...41	22...27	100...200	1670/–
6	Алюминий	2,68...2,7	0,29...0,62	70...73	–	23	27	150	660/300
7	Углеродные HM/UHM	1,96/≥2,0	1,86...2,5/2,5...4,0	До 500/до 900	0,38...0,5	95...120	164...200	5...12	3650 субл/600
8	Углеродные HT, 10 K	1,8	5 (до 7)	До 300	1,8...2,1	300...1100	160...200	5...7	3650 субл/500
9	Борные (в зависимости от способа получения)	2,5...2,76	2,35...3,8	363...420	0,6...1,0	–	–	96...203	2000/300
10	Al_2O_3 (в зависимости от состава и способа получения)	2,5...3,95	1,3...3,0	115...420	0,35...1,2	52...96	46...106	3...25	1800...2500/1000...1400
11	SiC (в зависимости от состава и способа получения)	2,55...3,4	2,5...4,0	180...450	0,52...0,96	100...150	130...200	10...143	3100/1000...1350
12	TiC (Tyranno)	2,4	2,5	120	2,2	104	50	1	–/1300...1600
13	ПЭТФ, лавсан	1,38	0,6	18	15	60	13	10...200	250/100
14	Кевлар 49/149 Hm	1,45/1,47	3/2,4	135/160	3,5/1,5	210	93	12	360/250
15	Технора HM 50	1,39	3	75	4,3	210	54	12	350/250
16	Спектра 900, 1000 (**СВМ ПЭ**)	0,96	2,65...3,12	117 (до 170)	3,5	310	120	38	180/100...120
17	Стекло E	2,5...2,6	1,7...3,5	64...73	3	118...138	27,6...30	5...25	1300/350
18	Стекло S	2,48...2,51	4...4,8 (S-2 до 6,89)	78...85 (S-2 до 124)	5,3	160...194	24,3...30	5...15	1650/300
19	Кварц	2,2...2,3	5,9	75	1,5...1,8	230...270	29...32	1...3	1930/1300
20	Базальт (SiO_2 49...55%)	1,7	1,97...2,5 (до 2,85)	71...90 (до 120)	2,6...3,4	115...167	41,8...70,6	8...14	1250/700
21	Асбест (хризотил)	2,4...2,6	1,38...2,1 (до 4,2)	160...172 (до 220)	–	55	69	16...30 нм	1520/450
22	ПА-66	1,2	10	25	20	80	4	25	250/150

структуре, предложенная Г. Фроммейером [4], где композиционные материалы классифицируются в соответствии с морфологией фаз, составляющих их микроструктуру, или геометрией компонентов.

Согласно этой классификации, композиционные материалы относятся к одному из следующих классов:

1) дисперсноупрочненные композиты и композиты, армированные частицами;

2) волокнистые композиты;

3) слоистые композиционные материалы.

С учетом размера и распределения вторых фаз или армирующих компонентов в каждом из классов композиционных материалов можно выделить подклассы [4]:

– субмикроструктурированные композиты: размер частиц ($d_ч$), толщина волокна ($d_в$) много меньше 1 мкм ($d \ll 1$ мкм);

– микроструктурированные композиты: размер частиц, толщина волокна или слоя ($d_с$) имеет порядок микрона ($d \approx 1$ мкм);

– макроструктурированные композиты: макроскопические размеры компонентов имеют порядок миллиметров ($d \gg 0{,}1$ мм).

Рассмотрим характеристики композиционных материалов в соответствии с морфологией фаз или геометрией армирующих компонентов.

1. Дисперсноупрочненные композиционные материалы, армированные частицами (рис. 3.1, *а*). По геометрическому признаку эти композиты относятся к одному классу, так как армирующий компонент является нуль-мерным компонентом, имеющим все три размера одного и того же порядка. Частицы второго компонента (фазы) беспорядочно распределены в матрице и в зависимости от их количества могут либо упрочнять матрицу, препятствуя развитию дислокационного скольжения при приложении нагрузки, либо «разгружают» матрицу, воспринимая часть приложенной нагрузки. В первом случае композиционный материал относится к дисперсноупрочненным, во втором – к армированным частицам и композитам. В дисперсноупрочненных композитах размер частиц $d_ч \ll 1$ мкм (субмикроструктурированные композиты), а их количество составляет 1...15 %. В качестве дисперсных фаз обычно используют оксиды, бориды, карбиды, силициды (см. табл. 3.1). Возможно также использование интерметаллидов [5]. Эффективность упрочнения матрицы некогерентными дисперсными частицами фаз зависит от их размера и расстояния между соседними частицами. Наибольший эффект упрочнения наблюдается при размере частиц меньше 0,1 мкм, расстоянии между ними $S_ч = 0{,}01...0{,}3$ мкм и количестве около 15 % [4]. Дисперсионные композиционные материалы имеют сходство с традиционными дисперсионно-твердеющими сплавами, в которых дисперсные частицы, выделяющиеся при старении, также упрочняют матрицу. Однако в дисперсионно-твердеющих сплавах эффект упрочнения снижается при нагреве за счет растворения, коагуляции и разупорядочивания. Главное же преимущество дисперсноупрочненных композитов состоит не в повышении предела текучести при комнатной температуре, а в способности сохранять высокий уровень предела текучести и соответственно увеличивать сопротивление ползучести матрицы в широкой температурной области. Поэтому в качестве дисперсных фаз целесообразно использовать фазы, которые нерастворимы в матрице и некогерентны с ней (см. выше).

Роль армирующих частиц сводится не столько к упрочнению матрицы, сколько к перераспределению приложенной нагрузки между матрицей и наполнителем. Причем важное назначение матрицы – это передача нагрузки армирующим частицам. Отметим, что свою роль армирующие частицы выполняют, если их содержание превышает 25 %.

В качестве армирующих компонентов используют металлы, интерметаллиды, оксиды, нитриды и другие вещества, существенно отличающиеся от матрицы по физико-механическим свойствам.

2. Волокнистые композиционные материалы. Это в основном микроструктурированные композиционные материалы, характеризующиеся тем, что в качестве наполнителя используются одномерные армирующие компоненты, один из размеров которых значительно превышает два других. В волокнистых композиционных материалах пластичная матрица армирована высокопрочными волокнами толщиной от нескольких микрометров до сотен микрометров. В качестве армирующих волокон могут использоваться: металлические проволоки, усы и кристаллы фаз, полученных направленной кристаллизацией; волокна неметаллов, таких как углерод и бор, полученных по специальным технологиям; керами-

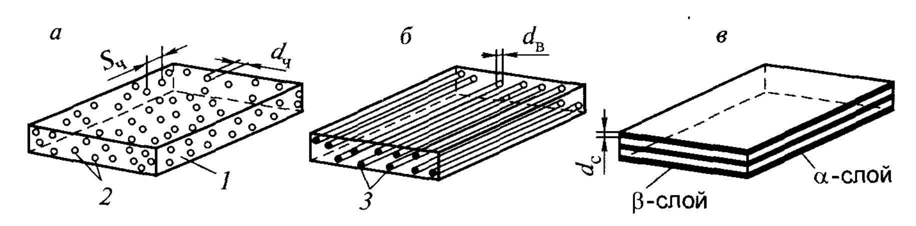


Рис. 3.1. Схематическое изображение различных микроструктур КМ [4]:
1 – матрица; *2* – армирующие частицы диаметром $d_ч$; *3* – армирующие волокна диаметром $d_в$; $d_с$ – толщина слоя в слоистом α–β-композите; $S_ч$ – расстояние между частицами

ческие волокна на основе Al_2O_3, SiC и др.; стекловолокно; органические волокна (полиэтиленовые, полиэфирные, полиамидные и др.).

Сравнительные свойства волокон, используемых в настоящее время в России и зарубежом, приведены в табл. 3.2. Как видно, волокна имеют очень высокий уровень свойств. Именно это позволяет реализовать идею создания волокнисто-армированных микро- и макроструктур, как структур материалов, в которых волокна, имеющие более высокий модуль упругости и предел прочности, чем матрица, воспринимают основную долю нагрузки.

Содержание волокон в матрице может меняться в широких пределах. Теоретически максимальное содержание волокон может достигать 91 % объема. Однако в реальных условиях уже при объемной доле волокон 80 % возникают проблемы на границе раздела волокно–матрица, что приводит к ухудшению свойств волокнистого композита.

Естественно, что выбор природы волокна определяется назначением композита и материалом матрицы, прежде всего физико-химической природой взаимодействия на границе раздела матрица–волокно. Однако при прочих равных условиях комплекс свойств волокнистого композита определяется геометрической схемой армирования (рис. 3.2). Схемы хаотичного армирования короткими волокнами, одномерно армированные короткими и длинными волокнами, могут быть использованы для любой матрицы, в то время как остальные – в основном только для полимерной матрицы. Следует также отметить, что схемы двумерного и пространственного армирования легче всего реализуются при изготовлении деталей и узлов из полимерных материалов.

3. *Слоистые композиционные материалы.* Этот класс композитов характеризуется тем, что фазы или компоненты расположены послойно (см. рис. 3.1, *в*). Они состоят из компонентов, имеющих два размера, которые значительно превышают третий. Естественно, что в слоистых композиционных материалах не имеет смысла делить компоненты на матрицу и арматуру. На субмикроструктурированном уровне слоистые композиты могут быть реализованы при осаждении из паровой фазы, а на микроструктурированном уровне – в слоистых эвтектических структурах, полученных направленной кристаллизацией (например, системы типа $Al-CuAl_2$, Cd–Sn, Al–Zn, Co–CoBe [4] и др.). На макроскопическом уровне слоистые композиты могут быть реализованы в парах металл-металл, полимер-полимер, металл-полимер. Они представляют собой слои разнородных материалов толщиной от 100 до 1000 мкм с различной природой границы раздела. Однако независимо от природы

взаимодействия компонентов на границе раздела связь между слоями должна быть достаточна для исключения необратимого перемещения одного слоя относительно другого при воздействии механической нагрузки и температуры.

Методы получения композиционных материалов. Классификация композиционных материалов по методам получения является в определенной степени условной и временной, отражающей сегодняшний уровень технологических достижений. В справочнике под реакцией В. В. Васильева и Ю. М. Тарнапольского предложена классификация для металлических композиционных материалов, которая может быть распространена и на другие виды композитов. Можно выделить следующие процессы получения и обработки композитов:

– химические, связанные с химическим, электрохимическим и термохимическим осаждением;

– газо- и парофазные, связанные с конденсацией из газовой и паровой фазы;

– жидкофазные, связанные с направленной кристаллизацией и/или пропиткой подготовленных каркасов наполнителя;

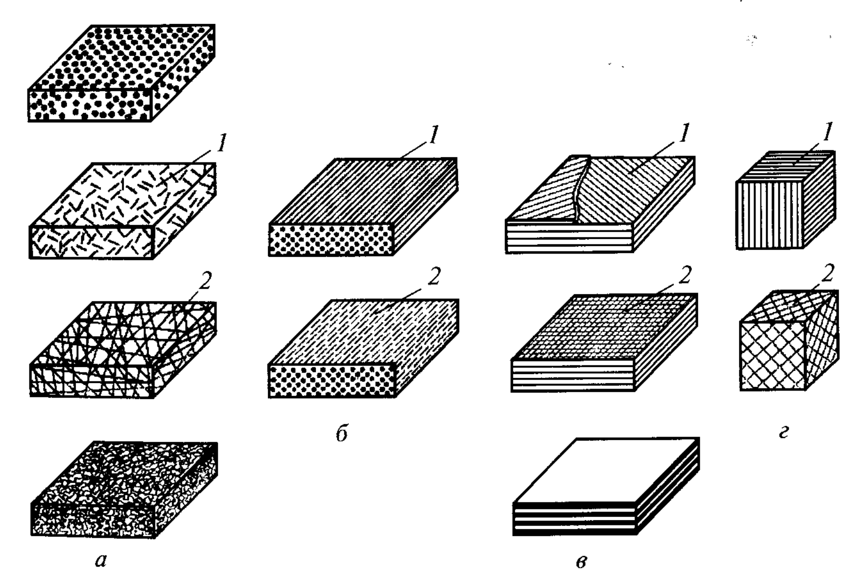


Рис. 3.2. Классификация волокнистых КМ по конструктивному признаку:
а – хаотически армированные: *1* – короткие волокна; *2* – непрерывные волокна; *б* – одномерно армированные: *1* – однонаправленные непрерывные; *2* – однонаправленные короткие; *в* – двумерно армированные: *1* – непрерывные нити; *2* – ткани; *г* – пространственно армированные: *1* – три семейства нитей; *2* – *n* семейств нитей

13 – 6928

– твердофазные, связанные прежде всего с порошковой технологией, диффузионным сращиванием и другими термомеханическими технологиями;

– комбинированные, основанные на сочетании перечисленных выше процессов.

Области применения. Обычно композиционные материалы стараются не классифицировать по применению, так как любая классификация носит достаточно условный и подчас конъюнктурный характер, поскольку композиционные материалы обычно многоцелевые. Тем не менее в первом приближении все композиционные материалы можно разделить на конструкционные и функциональные. Последние представляют большую группу материалов с особыми физическими свойствами и в настоящей главе рассматриваться не будут. Основное внимание будет уделено конструкционным композиционным материалам – материалам, из которых изготавливаются конструкции и детали машин, работающих в условиях механических нагрузок.

Помимо необходимости воспринимать механические нагрузки, композиционный материал должен выполнять и дополнительные функции. Поэтому конструкционные композиционные материалы в некоторой степени являются и функциональными и в зависимости от назначения помимо комплекса механических свойств должны обладать еще и комплексом специальных свойств, например, жаропрочностью и жаростойкостью, коррозионностойкостью, износостойкостью и т. д. Соответственно и конструкционные композиционные материалы должны разделяться на подклассы различного назначения или, что наиболее желательно, один и тот же композит должен обеспечивать необходимый комплекс механических и специальных свойств.

3.2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

КМ с металлической матрицей впервые начали применяться в авиакосмической технике, где была приемлема высокая стоимость их производства. В настоящее время совершенствование технологии их производства сделало возможным применение КМ с металлической матрицей в автомобильной промышленности, судостроении и других отраслях техники, где требуется сочетание высокой прочности, жесткости, а также высокое сопротивление износу, воздействию высокой температуры и агрессивных сред. Упрочнение КМ с металлической матрицей осуществляется частицами различных форм и размеров, непрерывными и прерывистыми волокнами. КМ с упрочняющими частицами отличаются от КМ, упрочненных волокнами, изотропностью свойств, более низкой стоимостью производства и возможностью последующей обработки.

КМ с алюминиевой матрицей. Перспективы эффективного использования КМ с алюминиевой матрицей обусловлены достаточно высокими удельными прочностными характеристиками материала матрицы, например, применение волокнистых КМ с алюминиевой матрицей позволяет получить значительное преимущество в удельной жесткости и снизить массу конструкции на 30...40 %. К числу достоинств данных материалов следует относить и достаточно низкие технологические температурные параметры: до 600 °С при получении КМ твердофазными методами и до 800 °С – жидкофазными. Алюминиевая матрица отличается высокими технологическими свойствами, обеспечивает достижение широкого спектра механических и эксплуатационных свойств. При дискретном армировании КМ с алюминиевой матрицей используют частицы из высокопрочных, высокомодульных тугоплавких веществ с высокой энергией межатомной связи – графита, бора, тугоплавких металлов, карбидов, нитридов, боридов, оксидов, а также нитевидные кристаллы и короткие волокна. Существуют различные способы совмещения алюминиевых матриц с дисперсной упрочняющей фазой: твердофазное или жидкофазное компактирование порошковых смесей, в том числе приготовленных механическим легированием; литейные технологии пропитки пористых каркасов из порошков или коротких волокон, или механического замешивания дисперсных наполнителей в металлические расплавы; газотермическое напыление композиционных смесей.

КМ с алюминиевой матрицей, армированные дисперсными частицами, обладают сравнительно невысокими прочностными свойствами, но их отличают повышенные значения модуля упругости и предела текучести, а также износостойкости. Армирующие частицы микронных размеров, введенные в алюминиевую матрицу, повышают износостойкость сплавов, увеличивают гетерогенность. Модуль упругости при армировании частицами возрастает медленнее, чем при армировании нитевидными кристаллами, однако остаточное удлинение при армировании частицами падает в значительно меньшей степени.

Эффект упрочнения данных КМ обусловлен обходом частиц дислокациями и соответствующим затруднением деформации композиционного материала. Степень упрочнения обратно пропорциональна среднему расстоянию между частицами и их размеру. Свойства КМ, упрочнен-

12 – 6928

ных частицами, зависят от равномерности распределения частиц в матрице. Методы количественной оценки равномерности распределения частиц в матрице базируются, в основном, на обработке металлографических изображений структуры КМ [6].

Изотропный дисперсионноупрочненный КМ марки ДКА-1К на основе алюминиевого сплава системы Al–Mg, армированный дисперсными тугоплавкими частицами карбида кремния, при 20%-ном объемном содержании дисперсной компоненты имеет удельную прочность и жесткость в 1,5 раза выше, чем у алюминиевых сплавов, применяемых в судостроении, и обладает исключительно высокой для материалов этого класса жаростойкостью, т. е. способен определенное время (до 30 мин) работать при температурах вплоть до 900 °С без изменения формы. Это имеет большое значение для обеспечения пожаробезопасности судов с динамическими принципами поддержания [7].

Объединение высокопластичной алюминиевой матрицы и высокопрочных нитевидных кристаллов и частиц позволяет получать антифрикционные материалы с гетерофазной структурой [6]. В табл. 3.3 дана характеристика влияния армирования частицами на сопротивление износу алюмоматричных КМ.

КМ с алюминиевой матрицей применяются для изготовления некоторых деталей транспортных средств. За рубежом они впервые были использованы для производства дизельных двигателей фирмой «Toyota» в 1982 г. [8]. К основным преимуществам их использования относятся в основном уменьшение массы детали, снижение износа, увеличение срока службы.

Волокнистые композиционные материалы (ВКМ) с алюминиевой матрицей отличаются высокими упруго-прочностными свойствами. Для армирования алюминиевой матрицы используют борные, углеродные,

***Таблица 3.3.* Влияние армирования частицами на сопротивление износу алюмоматричных КМ**

Характер влияния армирования частицами	
Положительный	Отрицательный
Перераспределение нагрузки (повышение несущей способности) Повышение сопротивления схватыванию, образованию задиров Повышение термической стабильности Ускоренное деформационное упрочнение	Формирование мест преимущественного зарождения трещин Ускорение распространения трещин Формирование «третьего тела», содержащего твердые частицы

карбидокремниевые и оксидные (Al_2O_3) волокна. При выборе материала для армирования алюминиевой матрицы следует отметить тот факт, что благодаря высокой пластичности матрицы допускается значительная разница в коэффициентах линейного термического расширения матрицы и волокон. Основными операциями технологии производства ВКМ с алюминиевой матрицей являются получение ВКМ методом плазменного напыления матричного сплава на слой армирующих волокон и компактирование собранного из них пакета в изостатических условиях. При такой технологической схеме удается полностью устранить разориентацию волокон отдельных монослоев и без затруднений набрать исходный пакет для формирования листов толщиной, изменяющейся в достаточно широком диапазоне. Кроме того, к достоинствам данной схемы относится возможность получения длинномерных заготовок, а также использование различных видов волокон при единой схеме технологического процесса.

Термообработка волокнистых КМ с алюминиевой матрицей приводит к уменьшению прочности и повышению модуля упругости, кроме того, прочность растет с понижением температуры нагрева заготовки. Преимущественным механизмом разрушения является сдвиговое разрушение вдоль волокна, что свидетельствует о малой прочности границы раздела матрица–волокно. Волокнистые КМ с алюминиевой матрицей отличает высокая демпфирующая способность, что обеспечивает надежность и долговечность при работе в условиях сильных вибраций.

Наибольшее распространение среди КМ благодаря лучшему комплексу технологических, коррозионных характеристик и достаточно высоким механическим свойствам получил класс конструкционных материалов, называемых боралюминием. Примером могут служить такие композиции как Д20-АД1-В, АД1-АМг6-В и др. Типичными представителями боралюминиев являются материалы марки ВКА-1, ВКА-1Б. Конструкционные волокнистые композиционные материалы на основе свариваемого коррозионностойкого алюминиевого сплава марки 1561, армированного высокопрочными высокомодульными непрерывными волокнами бора (материал марки ВКА-1Б) и тонкой стальной проволокой ВНС-9 (материал марки КАС-1), разработаны целенаправленно для использования их в качестве усиливающих элементов (в направлении действия главных напряжений) в высоконагруженных корпусных конструкциях из алюминиевого сплава судов [7]. Данные КМ относятся к разряду анизотропных, максимальные прочность и жесткость реализуются в направлении армирования в соответствии с законом аддитивности [7]. Ниже приве-

дены типичные физико-механические свойства КМ марок ВКА-1Б и КАС-1 в направлении армирования при объемном содержании армирующих волокон 40...45 %.

	ВКА-1Б	КАС-1
Предел прочности, МПа:		
при растяжении	1100	1300
при изгибе	1500	1400
при сжатии	>2000	1400
Модуль нормальной упругости, ГПа	>200	110
Плотность, г/м^3	2,65	4,2
Прочность при сдвиге, МПа	150	140
Ограниченный предел усталости на базе $2 \cdot 10^6$ цикл., МПа	700	400
Удельная прочность при растяжении, км	>40	30
Удельная жесткость, км	>7500	2600

По уровню физико-механических свойств композиционные материалы марок ВКА-1Б и КАС-1 не уступают лучшим металлокомпозитам фирм «Avco Speciality Materials Div.», «DWA Composite Speciality», «Dural Aluminium Composite Corp.» [7]. Как видно на рис. 3.3, по удельной прочности и жесткости композиты ВКА-1Б и КАС-1 в 2–3 раза превосходят все современные судостроительные металлические конструкционные материалы (сталь, титановые и алюминиевые сплавы). Металлокомпозит марки ВКА-1Б обладает наиболее высокой среди всех металлических гомогенных материалов прочностью при сжатии. Ограниченный предел усталости его на базе $2 \cdot 10^6$ циклов составляет ≈ 0,7 предела прочности при растяжении ($\sigma_в$ > 700 МПа), в то время как для гомогенных металлических конструкционных материалов он не превышает $0{,}4\sigma_в$.

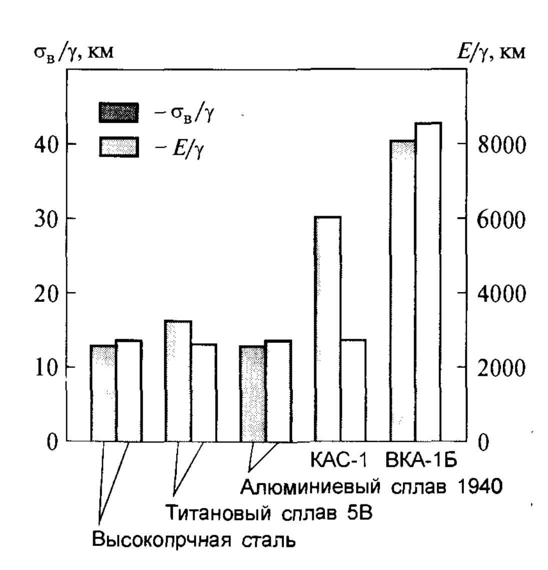


Рис. 3.3. Удельные прочность и жесткость стали, титановых, алюминиевых сплавов и композитов

В ЦНИИ КМ «Прометей» разработана технология изготовления из данных полуфабрикатов широкого сортамента (листы длиной до 6000 мм, толщиной до 10 мм, трубы с продольным армированием диаметром до 600 мм, профили различного сечения, детали сложной формы) с использованием плазменного (в том числе двустороннего) напыления матричного материала, газостатического прессования, вакуумно-компрессионной пропитки расплавом, механического легирования и порошковой металлургии [7].

Анализ напряженного состояния конструкции планера экраноплана показывает, что КМ с однонаправленной структурой могут быть использованы наиболее эффективно в качестве продольных силовых связей или как локальное усиление штатных элементов корпусных конструкций, работающих на сжатие: пояса лонжеронов, ребер жесткости и обшивки верхних растяжек носового крыла и стабилизатора, продольного набора обшивки и поясов шпангоутов днища и средней части корпуса, киля и т. п. Наиболее эффективным материалом для усиления корпусной конструкции из алюминиевых сплавов следует считать высокопрочный высокомодульный металлокомпозит марки ВКА-1Б [7].

Использование КМ на основе алюминиевых и магниевых сплавов с волокнами B, SiC, обладающих высоким уровнем прочности (1200...1400 МПа) и модулем упругости (230 000 МПа), перспективно для изготовления рабочих и статорных лопаток вентилятора, работающих при 350...400 °С. По удельной прочности и жесткости материал превосходит эти сплавы в 2–3 раза.

КМ с магниевой матрицей. КМ с магниевой матрицей отличаются малой плотностью. В качестве матричных сплавов применяют сплавы МА2-1, МА5, МА8 и некоторые другие. При создании КМ с магниевой матрицей применяются углеродное и борное волокна и волокно карбида кремния. Для изготовления данных КМ могут быть использованы технологии пропитки, компрессионного литья и горячего изостатического прессования. В табл. 3.4 приведены свойства КМ магний/волокно SiC.

КМ с титановой матрицей. Для упрочнения титановой матрицы используется целый ряд соединений, к ним относятся TiB_2, TiN, B_4C, ZrC, SiC, TiB, TiC и Al_2O_3. В табл. 3.5 приводится сравнение свойств титана и керамических упрочняющих частиц. TiB_2, TiB, B_4C и TiC отличаются высокими модулями Юнга, что делает их безусловно

Таблица 3.4. **Свойства композиционных материалов магний / волокно SiC**

Содержание волокна, % (об.)	$\sigma_в$, МПа	E, ГПа	δ, %
34	1000	169	0,83
37	1379	180,6	0,95
46	1524	209,6	0,88

Таблица 3.5. **Механические свойства титана и керамических упрочняющих фаз**

Материал	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6}$ K^{-1}
α-Ti	105	8,8
Ti–6Al–4V	115	8,8
TiB	550	8,6
TiC	460	7,4
TiN	250	9,3
SiC	420	4,3
Si_3N_4	320	3,2
TiB_2	529	6,4
B_4C	449	4,5
Al_2O_3	350	8,1

привлекательными в качестве упрочнителей, однако это не является единственным критерием при выборе упрочняющих частиц. TiB и Al_2O_3 имеют близкие к титану коэффициенты линейного термического расширения, что решает проблему остаточных напряжений при обработке.

При выборе упрочняющей частицы следует учитывать стабильность упрочняющей фазы в титановой матрице. Проблема заключается в формировании охрупчивающихся зон реакции, вследствие высокой химической активности титана в процессе производства КМ. Например, значительные зоны реакции с образованием соединений TiC и Ti_5Si_3 отмечались вокруг частиц SiC. При создании волокнистых композиционных материалов Ti–SiC основной задачей была разработка покрытий, включающих углерод и TiB_2, толщиной около 5 мкм, призванных уменьшить скорость реакции. Однако данный подход, из практических и экономических соображений, неприемлем к КМ с упрочняющими частицами. В результате исследований компании «DERA» установлено, что частицы Al_2O_3 приводят к образованию интерметаллида $TiAl_3$ [9]. Частицы TiC нестабильны при обработке, быстро растут и образовывают целый ряд соединений. Частицы TiB отличаются стабильностью, это объясняется низкой растворимостью бора в титане [$<0{,}001$ % (ат.)]. Таким образом, упрочняющая фаза не должна вступать в реакции с матрицей и сохранять стабильность при температурах обработки. В наибольшей степени этим требованиям соответствуют частицы TiB, коэффициент термического расширения которых близок коэффициенту титана, а модуль Юнга отличается высоким значением. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется именно композиционным материалам Ti–TiB [9].

При производстве КМ с титановой матрицей используются различные технологии, в том числе порошковые. При использовании порошковых технологий необходимо применять компактирование, которое включает холодное прессование и спекание, горячее изостатическое прессование или прямую экструзию порошка. Холодное прессование является самым оптимальным по затратам методом. ГИП отличается более высокой стоимостью, однако обеспечивает значительно меньшую пористость, эффективность данного метода увеличивается по мере увеличения размеров обрабатываемой партии. При производстве таких КМ, как Ti–TiB, Ti–6Al–4V–TiB_2, используется метод смешивания порошков. Титановый порошок смешивается с порошком бора или боридов и подвергается консолидации. Для улучшения распределения бора и боридов применяется механическое измельчение, которое основано на деформации и разрушении частиц для получения их равномерного распределения в титане [9]. Перспективным методом является вакуумный дуговой переплав. Частицы TiB формируются как первичные, так и в форме игл эвтектики. При этом следует избегать формирования крупных частиц размером 100...200 мкм, так как в процессе обработки и холодной деформации возможно их растрескивание. Быстрая кристаллизация может быть использована для получения ленты из метастабильного, пересыщенного бором, твердого раствора α-Ti или для получения порошка. Однако следует отметить, что методы, связанные с быстрой кристаллизацией, являются высокозатратными и чрезвычайно трудоемкими, что затрудняет их промышленное применение. Такие методы вторичного формования, как прокатка, штамповка и экструзия, вызывают потерю изотропии, а это может стать причиной проблем при определенном использовании данных КМ.

Если сравнивать механические и эксплуатационные свойства КМ с титановой матрицей и свойства традиционных титановых сплавов, то по ряду параметров КМ существенно их превосходят. КМ имеют повышенную жесткость, высокое сопротивление ползучести и усталостному разрушению, а также обладают износостойкостью. На рис. 3.4 сопоставлены экспериментальные результаты и данные теоретических расчетов разных авторов [9]. Исследование свойств при испытаниях на растяжение показало, что модуль Юнга возрастает с увеличением объемной доли упрочняющей фазы. Подход Эшелби (Eshelby), основанный на соотношении Эшелби (Eshelby), подтверждается данными исследований композиционных материалов, полученных методами порошковой металлургии, в которых TiB имеет случайную ориентацию. Правило смесей ра-

ботает в том случае, если крупные иглы ориентированы в направлении растяжения [9].

Композиционные материалы с титановой матрицей являются перспективными жаропрочными материалами для авиакосмической техники и найдут применение в новых конструкциях реактивных двигателей, где возникает необходимость в материалах, выдерживающих температуру эксплуатации до 800 °С. Использование композиционного материала позволяет значительно снизить массу конструкции, что крайне необходимо для аэрокосмической техники. В настоящее время ведутся исследования по созданию из КМ деталей компрессора, например лопаток, турбин и др. К материалу матрицы жаропрочного КМ предъявляются следующие требования: значительное сопротивление окислению, высокая прочность при повышенных температурах, удовлетворительная пластичность при комнатной температуре. Между материалом волокон и матрицей не должно происходить химического взаимодействия при повышенных температурах. В качестве матрицы жаропрочных КМ могут быть использованы псевдо-α-титановые сплавы, например сплав IMI834. В качестве упрочнителя выступают волокна SiC. Сплав IMI834, упрочненный волокнами SiC (SCS-6), предназначен для эксплуатации при температурах до 550 °С. При производстве данных КМ используются технологии магнетронного распыления и горячее изостатическое прессование. Для предотвращения химического взаимодействия при повышенной температуре волокна и матрицы используются защитные покрытия волокон и метод фазовой

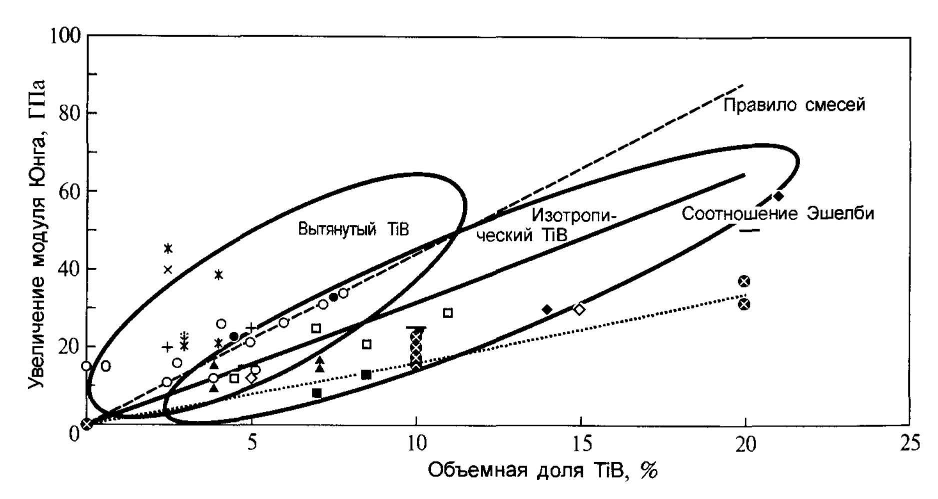


Рис. 3.4. Влияние объемной доли TiB на модуль Юнга различных титановых сплавов [9]

сегрегации. Проблема термической стабильности для таких КМ решена до температур 700 °С. На рис. 3.5 приведены значения предела прочности при разных температурах испытания для КМ SiC/IMI834 с объемной долей волокон V_f = 40 %. Предел прочности снижается при повышении температуры испытания, что согласуется с правилом смесей [10].

КМ на основе титановой матрицы, упрочненные волокнами SiC, Nb и B или волокнами B с покрытиями, могут быть использованы для изготовления деталей компрессора высокого давления. Применение данных КМ обеспечит снижение массы деталей на 30% и повышение их температуры эксплуатации до 600 °С.

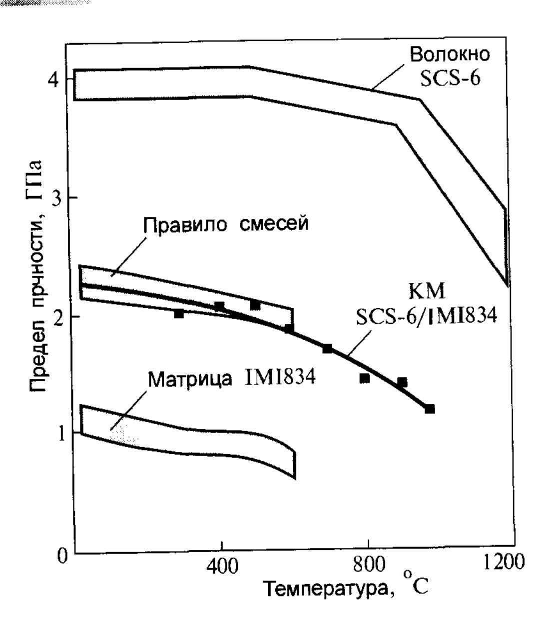


Рис. 3.5. Предел прочности композиционного материала SiC/IMI834 при разных температурах испытания [10]

Идея использовать интерметаллид Ti_3Al в качестве дисперсной упрочняющей фазы (α_2) в жаропрочных сплавах на основе α- и (α+β)-структур возникла около 30 лет назад. Жаропрочные титановые сплавы с интерметаллидным упрочнением α_2-фазой предназначены для эксплуатации при температурах 600...650 °С, т. е. в таком температурном интервале, когда лучшие промышленные жаропрочные сплавы, такие как ВТ18У, IMI834, Ti1100, Ti6242, уже не могут быть использованы, а применение более жаропрочных сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al (типа «супер-α_2») сдерживается целым рядом нерешенных технологических проблем. Однако разработанные на основе α-фазы сплавы с интерметаллидным упрочнением α_2-фазой, содержащие 8...9 % алюминия (такие, как Ti-811 – США, СТ4 – Россия и др.), не нашли практического применения, в основном из-за низкой термической стабильности. Превышение предельной растворимости Al в α-фазе титановых сплавов традиционно считалось неприемлемым, так как непрерывное выделение α_2-фазы в процессе длительной (более 100 ч) выдержки при температурах 500...600 °С, происходящее во всем объеме α-матрицы, приводит к резкому снижению пластичности, вязкости разрушения, трещиностойкос-

ти. Решить данную проблему традиционными методами термической и термомеханической обработки не удалось, однако это позволяет сделать термоводородная обработка (ТВО). Такая возможность проиллюстрирована на примере опытного сплава Ti–9Al–1Mo–3Zr–4Sn на основе α-фазы с интерметаллидным упрочнением α_2-фазой. Целью применения ТВО является получение структурного состояния, обеспечивающего термическую стабильность и высокий комплекс механических и эксплуатационных свойств. Ранее проведенные исследования показали, что это достигается бимодальной структурой [11]. Бимодальная структура содержит две структурные составляющие α-фазы с различной концентрацией алюминия и различной морфологии — первичную и «вторичную» α-фазы (рис. 3.6, *а*). Материал с подобной структурой может рассматриваться как дисперсноупрочненный композит.

Механизм формирования такой структуры состоит в следующем. При насыщении сплава водородом в его структуре увеличивается объемная доля β-фазы. Этот эффект тем сильнее, чем больше концентрация вводимого водорода. Первичная α-фаза (пластинчатой или глобулярной морфологии) не претерпевает α→β-превращения при наводороживающем отжиге, если температура последнего соответствует (α+β)-области наводороженного сплава. Первичная α-фаза обогащена алюминием по сравненению с его содержанием в сплаве. Удаление водорода в процессе вакуумного отжига приводит к потере стабильности β-фазы и β→α-превращению, в результате чего образуется «вторичная» α-фаза. Она более мелкодисперсна по сравнению с первичной и, как правило, имеет пластинчатую форму. Экспериментально показано, что разница концентраций алюминия в этих структурных составляющих достигает 4...8 %. Содержание алюминия в них определяет возможность протекания процессов упорядочения в первичной α-фазе и практически исключает их





Рис. 3.6. Микроструктура сплава Ti–9Al–1Mo–3Zr–4Sn, подвергнутого ТВО (*а*) и ТВО с последующей изотермической выдержкой при 600 °С в течение 300 ч (*б*)

во «вторичной», что было подтверждено экспериментально методами рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов [12]. Образование α_2-фазы только в ограниченных микрообъемах и отсутствие выравнивающей диффузии Al между первичной и «вторичной» α-фазой обеспечивают стабильное структурное состояние сплава при длительном термическом воздействии при температурах до 650 °С. Удовлетворительные пластические свойства, повышенное сопротивление усталости, ползучести, зарождению и распространению трещины в такой структуре должна обеспечивать мелкодисперсная «вторичная» α-фаза с пониженным, по сравнению со средним в сплаве, содержанием алюминия. Частицы первичной α-фазы, обогащенные алюминием, в которых происходит упорядочение, повышают жаропрочность сплава.

Выбор концентрации водорода и температуры при наводороживающем отжиге обусловлен необходимостью получения количества β-фазы, достаточного для образования значительной объемной доли вторичной α-фазы в ходе β→α-превращения при дегазации. Температуру вакуумного отжига выбирали, исходя из необходимости формирования нужной структуры и удаления водорода до безопасных концентраций за минимально возможное время. Следует отметить, что в структуре сплава, подвергнутого ТВО, после дополнительной 300-ч выдержки при 600 °С повышается степень упорядочения первичной α-фазы (рис. 3.6, *б*), в то время как морфология и размеры частиц первичной и «вторичной» α-фазы и их химический состав практически не изменяются. Таким образом, в результате ТВО была сформирована термически устойчивая структура, в которой процессы упорядочения при длительном термическом воздействии протекают только в локальных микрообъемах первичной α-фазы. Для определения влияния ТВО на механические свойства и термическую стабильность сплава были проведены испытания на растяжение и ударную вязкость при нормальной температуре. Результаты испытаний приведены в табл. 3.6.

По результатам испытаний можно сделать вывод о том, что разработанный режим ТВО обеспечивает термическую стабильность и высокий уровень механических свойств сплава. Предел прочности после ТВО повышается на 100 МПа по сравнению с отожженным состоянием, а относительное удлинение при растяжении и ударная вязкость после ТВО и 100-ч изотермической выдержки при 650 °С сохраняются на удовлетворительном уровне.

Исследованы трещиностойкость и закономерности распространения усталостной трещины в сплаве Ti–9Al–1Mo–3Zr–4Sn [% (масс.)] с раз-

Таблица 3.6. **Механические свойства сплава Ti–9Al–1Mo–3Zr–4Sn**

№ п/п	Режимы обработки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	KCV, МДж/м^2
1	Отжиг 930 °С, 1 ч	1010	920	5,5	0,21
2	Отжиг 930 °С + изотермическая выдержка 650 °С, 100 ч	1090	990	1,2	0,06
3	ТВО (0,6 % H_2)	1080	980	7,0	0,29
4	ТВО (0,6 % H_2) + изотермическая выдержка 650 °С, 100 ч	1110	1010	6,8	0,27

личным структурным состоянием. Исследования проводили по специальной методике в колонне сканирующего электронного микроскопа на микрообразцах толщиной до 1 мм с металлографически проявленной структурой.

Определены основные механизмы распространения трещины: перерезание α-пластин по полосам скольжения; преодоление α/β-межфазной границы и β-прослоек; перемещение «ступенькой», т. е. последовательное чередование перерезания α-пластин с движением трещины по границе раздела α- и β-фаз и движение трещины по межфазной α/β-границе. Характер распространения трещины в образцах, закаленных из β-области, а также закаленных из (α+β)- и β-области и состаренных при 650 °С, принципиально не отличается.

Проведение ТВО значительно изменяет параметры трещиностойкости ($V_{ср}$, $N_з$) и оказывает заметное влияние на характер распространения усталостной трещины. Трещина распространяется преимущественно по объему неупорядоченной «вторичной» α-фазы, имеющей мелкопластинчатую морфологию. При этом реализуются все перечисленные выше механизмы. В том случае, если на пути магистральной трещины находится более крупная частица «первичной» α-фазы, с когерентными микрообъемами α_2-фазы, трещина изменяет направление и движется по межфазной α/β-границе (рис. 3.7). При этом образуются «вторичные» трещины, а скорость движения магистральной трещины снижается. Случаев «перерезания» трещиной частиц первичной α-фазы практически не наблюдали.

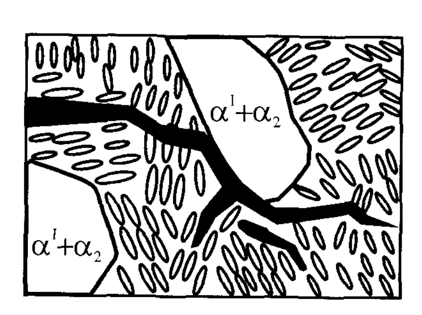


Рис. 3.7. Характер распространения усталостной трещины по участкам микроструктуры сплава Ti–9Al–1Mo–3Zr–4Sn после ТВО

Средняя скорость распространения трещины в образцах после ТВО составила 0,1 мкм/цикл, а после ТВО с последующей изотермической выдержкой – около 0,2 мкм/цикл. В состоянии после ТВО величина $N_з$ составила 41 000, после дополнительной выдержки при 650 °С в течение 100 ч – 49 000 циклов. Увеличение $N_з$ связано с наличием в сплаве мелкодисперсной «вторичной» α-фазы, что приводит к росту работы зарождения усталостной трещины. Таким образом, ТВО более чем в 10 раз улучшает показатели трещиностойкости.

Исследования структуры тонких фольг подтвердили, что в исходном и состаренном состоянии частицы α_2-фазы присутствуют как в теле α-пластин, так и по α/β-границе. В процессе ТВО и последующей изотермической обработки упорядочение происходит только в первичной α-фазе, обеспечивая ее упрочнение, в то время как во вторичной α-фазе уровень упругих напряжений минимален. Это состояние обеспечивает удовлетворительную трещиностойкость, параметры которой не ухудшаются при длительных выдержках в интервале температур эксплуатации.

КМ на основе несмешивающихся металлических компонентов. Системы на основе меди. Постоянно развивающаяся техника настоятельно требует создания новых материалов. Известно, что только потери на трение и износ ежегодно составляют многие миллиарды долларов. Теоретический анализ, выполненный специалистами НАСА в начале 60-х годов, показал, что существует особый тип систем компонентов, наиболее перспективных с этой точки зрения. Этот тип систем был назван «системами, проявляющими склонность к расслоению в жидком состоянии» или «системами несмешивающихся компонентов». Однако до недавнего времени в силу ряда специфических особенностей большое число этих систем было фактически вне практического рассмотрения, хотя только двойных систем несмешивающихся компонентов насчитывается более 500. Основные особенности данных систем, мешающие им быть «удобными» для металлургов, сводятся к следующему:

– большая разница удельных масс и точек плавления;

– сильная тенденция сплавов несмешивающихся компонентов к расслоению в жидком состоянии в широком интервале температур и концентраций.

В силу названных причин, в отдельных системах несмешивающихся компонентов до недавнего времени вообще не удавалось получать сплавов. Детальный анализ возможных применений сплавов на их основе, выполненный авторами работы, показал, что изучаемые сплавы могут быть использованы для создания специальных материалов разнообразного на-

значения, в том числе антифрикционных на базе систем Cu–Pb, Al–In, Al–Pb и некоторых других. Были детально изучены все известные попытки создания сплавов на основе систем несмешивающихся компонентов.

Анализ этих методов показал, что для производства сплавов несмешивающихся компонентов без ограничений по химическому составу, количеству, с контролируемой и воспроизводимой структурой необходим поиск новых альтернативных технологических решений.

Структурные превращения в сплавах несмешивающихся компонентов при ускоренном охлаждении перегретого расплава и последующем отжиге. Поскольку большинство традиционных технологий несмешивающихся компонентов включают ускоренное охлаждение расплава, более подробно был изучен этот процесс. Влияние перегрева расплава, ускоренного охлаждения и последующего отжига в интервале температур твердо-жидкофазного равновесия на структуру и свойства сплавов несмешивающихся компонентов изучали на примере сплава Cu–Pb монотектического состава.

Влияние перегрева изучали в интервале температур 1273...1673 K, продолжительность выдержки расплава при заданных температурах не превышала 30 мин. После выдержки тигли с расплавом охлаждали на спокойном воздухе, при этом скорость охлаждения составляла около 10 K/c. Эксперименты показали, что независимо от перегрева сохраняется нерегулярность в форме и размерах свинцовых включений.

Для получения медносвинцовых сплавов в режиме закалки из жидкого состояния (ЗЖС) в качестве охлаждающей жидкости применяли индий-галлиевую эвтектику, в которой при комнатной температуре закаливали медносвинцовый расплав вместе с графитовым тиглем (при этом скорость охлаждения не превышала 100...150 K/c). Температуру нагрева под закалку варьировали в том же интервале 1273...1673 K. Результат ЗЖС был во всех случаях принципиально одинаковым – ни в одном поле зрения по всей высоте слитка (около 50 мм) свинец не выявлялся даже при увеличениях порядка 1000. Это противоречит всем известным данным, поскольку ранее не сообщалось о возможности фиксации в относительно больших объемах такого однородного структурного состояния при относительно небольших скоростях охлаждения. Дополнительное исследование описанного эффекта позволило установить, что фактически полное подавление ликвации по массе наблюдается в моно- и замонотектических сплавах, содержащих до 50 % (масс.) свинца. Однако ни при каких условиях не удавалось наблюдать указанный эффект в домонотектических сплавах.

Согласно полученным данным, по сравнению с литым сплавом того же состава в меди в виде твердого раствора содержится почти в 30 раз больше свинца; при этом свинец также пересыщен медью. Следует отметить, что нигде ранее не сообщалось о фиксации такого взаимного пересыщения при относительно небольших скоростях охлаждения. Уровень микронапряжений, фиксируемый ЗЖС, согласно измерениям, выполненным с помощью прибора «Strainflex», превышает в 20 раз таковой у литого сплава. Косвенным подтверждением факта пересыщения служат также данные по измерению микротвердости, электросопротивления и плотности закаленных образцов: по сравнению с литым сплавом у закаленного микротвердость в среднем выше в 1,5 раза, электросопротивление в 1,3 раза, плотность на 7...10 % ниже.

Исходя из приведенных выше данных об особенностях микроструктуры закаленных сплавов, можно предположить, что термодинамический стимул к структурным превращениям в них при отжиге будет значительно выше, чем у литых сплавов. Для проверки этого предположения была проведена серия отжигов закаленных сплавов в интервале температур твердо-жидкофазного равновесия. Из полученных результатов следует, что охлаждение медносвинцового расплава монотектического состава с относительно небольшой скоростью позволило зафиксировать метастабильное структурное состояние, восприимчивое к термической обработке, в результате чего стал возможным контроль размеров свинцовых включений, а их форма приблизилась к сферической. Так, после ЗЖС средний размер свинцовых включений становится однозначной функцией температуры отжига (при нагреве). Для уточнения схемы структурных превращений, имеющих место при отжиге закаленного сплава, были также привлечены данные измерения электросопротивления, механических свойств, рентгеноструктурного, рентгеновского фотоэлектронного анализа и др. Снижение электросопротивления при отжиге естественно связать с выделением свинца из пересыщенного твердого раствора на основе меди, в то время как уменьшение прочности на разрыв можно объяснить только тем, что этот избыточный свинец локализуется не только изолированно в местах стыка трех зерен, но и по границам зерен меди, увеличивая тем самым число медных зерен, разделенных сеткой свинца.

Среди ряда уникальных свойств сплавов несмешивающихся компонентов особо следует отметить низкий коэффициент трения и высокую стойкость к износу.

Монотектический сплав меди со свинцом со сферическими включениями свинца. По сравнению с базовым сплавом того же состава БрС30 новый

14 – 6928

сплав обладает втрое меньшим коэффициентом трения, его высокой термической стабильностью и значительно большей износостойкостью и контактной прочностью.

Сплавы на основе системы Al–Sn–Pb. Сплавы на основе названной системы, содержащие около 10 % Sn и 20 % Pb, обладают коэффициентом трения в три раза меньшим, чем у сплава АО-20, и значительно большей износостойкостью. Снижение прочности материала за счет введения свинца может быть с избытком компенсировано с помощью специальных методов, разработанных для повышения прочности сплавов данной группы. Так, применяя комбинированные способы упрочнения, удалось повысить прочность сплавов Al–Sn–Pb, содержащих до 35 % (масс.) Pb, до 350 МПа.

Сплавы Fe–Cu–Pb *с повышенным содержанием свинца.* Свойства новых сплавов на основе этой системы изучали в сравнении со свойствами сплава БрАЖ-9-4. Уже при содержании свинца 7...10 % (масс.) коэффициент трения у новых материалов ниже, чем у базового сплава, и с увеличением содержания свинца эта разница возрастает, причем в режиме сухого трения роль свинца оказывается более значительной. Важно отметить, что коэффициент трения у сплава 70Fe–Cu–Pb, содержащего ≥ 25 % (масс.) Pb, даже в режиме сухого трения ниже, чем у базового сплава в масле. Введение свинца в железомедный сплав в количестве 10...15 % (масс.) почти на 200 °С повышает критическую температуру заедания. Этой же области концентраций соответствует и максимальное значение износостойкости сплава.

Таким образом, в целом можно сделать вывод, что в работе выполнены исследования, являющиеся основой нового научного направления в металловедении, заключающегося в целенаправленном использовании обнаруженных закономерностей твердо-жидкофазного взаимодействия (ТЖВ) в системах несмешивающихся компонентов для контролируемого формирования структуры сплавов на их основе. Производство подобных материалов ранее было невозможно.

Слоистые композиционные материалы

Слоистые интерметаллидные композиты (СИК) представляют собой принципиально новый класс конструкционных материалов, обладающих уникальным сочетанием физических (электрических, тепловых, магнитных и др.) и механических (жаропрочных, удельной прочности и др.) свойств. Их реализация оказалась возможной благодаря оптимальному конструированию структуры в виде чередующихся по толщине сплошных основных и интерметаллидных слоев путем применения рассмотренной выше комплексной технологии. В качестве основных слоев используются разнородные металлы из сочетаний Ti–Fe, Mg–Al, Cu–Al, Nb–Fe и др., способные за счет реактивной диффузии при нагревах образовывать интерметаллидные прослойки заданной толщины. От их объемной доли и состава зависят физические и механические свойства композитов. Так, СИК системы Ti–Fe в диапазоне рабочих температур 600...850 °С обладают жаропрочностью, превышающей в 4–9 раз жаропрочность исходных металлов, что выше жаропрочности большинства дорогостоящих высоколегированных сталей. В исследованном диапазоне температур 20...400 °С титаностальной композит является, по существу, «тепловым изолятором», поскольку его теплопроводность в 48–62 раза ниже, чем у стали, в 16–18 раз ниже, чем у титана. С помощью сварки взрывом, штамповки, вальцовки, гибки, термообработки и других операций существует возможность создавать плоские и объемные титаностальные узлы и конструкции типа ребро–настил, ребро–обечайка, тавровые и двутавровые профили и т. п. Технология сварки взрывом может быть использована и при изготовлении биметаллов, например биметалла сталь 12Х18Н10Т + титан ВТ1-0. С помощью технологии сварки взрывом возможно изготовление плоских сталеалюминиевых переходников судовых конструкций. Для этих целей можно использовать композицию АМГ5В-АД1-Ст.4С [13].

В Волгоградском государственном техническом университете была создана комплексная технология, которая решает проблему получения данных КМ, обладающих повышенными, а в ряде случаев уникальными физико-механическими и технологическими свойствами за счет реализации высокой прочности и оптимальной структуры соединения. Комплексная технология получения данных материалов базируется на применении сварки взрывом в сочетании с обработкой давлением и специальными видами термообработки [13]. В частности, комплексная технология обеспечивает:

1) равнопрочность композиционных материалов наименее прочному из соединяемых металлов после сварки взрывом и последующей прокатки;

2) повышение деформационной способности малопластичных металлов и композита в целом за счет совместной деформации слоев при одно- и двухосном нагружении;

3) высокую технологичность прокатанного композита, позволяющую осуществлять при обработке давлением глубокую вытяжку изделий слож-

ной конфигурации при сохранении высокой исходной прочности и требуемой структуры соединения.

Кроме того, данная технология содержит целый ряд других преимуществ, ее эффективность подтверждается возможностью создания новых материалов [13].

Современные металлополимерные материалы начали разрабатываться в начале 80-х годов. К ним относится материал АЛОР, разработанный российскими учеными. Они предназначены для изготовления элементов конструкции летательных аппаратов. АЛОР представляет собой сочетание чередующихся, адгезионно соединенных слоев органопластика и алюминиевого сплава. Равнопрочный АЛОР имеет механические свойства на уровне алюминиевого сплава, однако за счет более низкой плотности достигается выигрыш по массе. Кроме того, скорость роста усталостной трещины в АЛОРе, по сравнению с алюминиевым сплавом, значительно ниже. Прочность АЛОРа возрастает с увеличением содержания в нем органопластика.

Алюмостеклопластики (СИАЛы – в России и GLARE – в Западной Европе и США) являются новым перспективным семейством гибридных листовых КМ, предназначенных для конструкционного использования в основных элементах летательных аппаратов. Они включают тонкие (0,25...0,6 мм) алюминиевые листы и промежуточные тонкие (0,2...0,4 мм) слои полимерного композита, состоящего из термореактивных клеевых и термопластичных связующих с высокопрочными армирующими стеклянными волокнами. Данные материалы предназначены для замены алюминиевых конструкционных монолитных листов с целью снижения массы (на 15...40 %), повышения надежности и, соответственно, безопасности, снижения стоимости эксплуатации конструкций нового поколения. Рекомендуются для применения в авиационной технике – для обшивок фюзеляжа, крыла (особенно в зонах, подверженных акустической усталости), обшивок люков, дверей. Они эффективны в качестве стоперов трещин при ремонтных работах обшивок и внутренних элементов самолета.

Учеными МАТИ – Российского государственного технологического университета им. К. Э. Циолковского разработан биологически и механически совместимый спонгиозоподобный слоистый композиционный материал («СПС-ТИТАН») на основе конструкционного титанового сплава ВТ6 и поверхностно структурированного сплава ВТ1-0 с регламентированной пористостью для изготовления компонентов эндопротезов тазобедренного сустава (рис. 3.8).

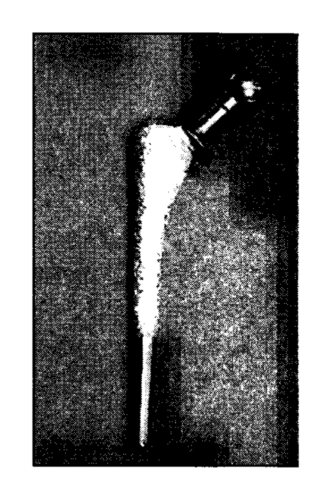


Рис. 3.8. Эндопротез тазобедренного сустава

Была отработана технология ионно-плазменного нанесения пористых слоев из сплава ВТ1-0 на силовые конструкции бедренного компонента из сплава ВТ6 (Ti–6Al–4V), обеспечившая пористость 30...50 % с размером открытых пор от 100 до 500 мкм, которые обеспечивают надежную биологическую фиксацию изделия за счет остеоинтеграции в открытые поры имплантанта спонгиозной кости.

Разработан режим термоводородной обработки, обеспечивающий достижение физико-химического контакта между спонгиозоподобным титановым слоем с регламентированной пористостью и основой. Это позволяет увеличить напряжение среза $\sigma_в^{ср}$ поверхностного слоя толщиной 0,6...1,0 мм с 60 МПа (характерное для применяющихся в настоящее время ведущими фирмами мира пористых покрытий для эндопротезов) до 200 МПа для «СПС-ТИТАНа» (рис. 3.9). Разработанная технология исключает отрыв частиц или фрагментов с поверхностного слоя от основы при эксплуатации за счет создания переходной структуры на границе раздела. «СПС-ТИТАН» реализован в конструкции серийно выпускаемого фирмой «ИМПЛАНТ-МТ» (г. Москва) импортозамещающего эндопротеза тазобедренного сустава бесцементной фиксации.

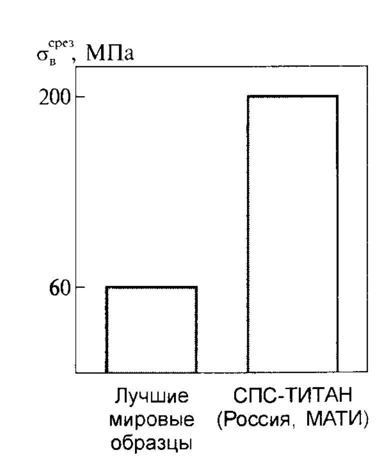


Рис. 3.9. Предел прочности при испытании на срез

Возможности повышения рабочих температур современных жаропрочных и жаростойких сплавов на основе титана, никеля и тугоплавких металлов за счет их твердорастворного упрочнения или создания гетерофазных структур практически исчерпаны. Поэтому большое внимание исследователей привлекают композиционные материалы на основе интерметаллидов, тугоплавких металлов и направленно закристаллизованных эвтектик, упрочненные дисперсными включениями, дискретными или непрерывными волокнами более тугоплавких, прочных и жестких, чем матрица, фаз, в том числе керамических.

Разнообразные комбинации упрочняющих фаз и матриц, способов изготовления из них

композитов обеспечивают получение широкого спектра служебных свойств. Для композитов, предназначенных для длительной высокотемпературной службы, решающими моментами при выборе являются не только достигаемые высокие механические свойства, но, главное, их стабильность в течение длительного времени при высоких температурах и нагрузках, в том числе при циклических режимах. Из этого следует, что при конструировании высокотемпературных композитов и подборе пар упрочняющая фаза—матрица большое значение приобретают не только прочность исходных составляющих композитов, их объемная доля, взаимное расположение и схема армирования, но и термическая стабильность компонентов композитов во взаимном контакте друг с другом, т. е. механическая совместимость (согласованность коэффициентов термического расширения) и физико-химическая совместимость (отсутствие интенсивного взаимодействия компонентов между собой, вызывающего деградацию структуры и свойств как армирующей фазы, так и матрицы). Из высокотемпературных интерметаллидов рассматриваются как перспективные NiAl [14], TiAl [15], фазы на основе системы Ti—Nb—Al [16], а также силициды Nb и Mo [15].

Разработка термически стабильных композитов на основе тугоплавких металлов

В работе [1] развит физико-химический подход к подбору компонентов для термически стабильных композитов, предназначенных для длительной высокотемпературной службы. Результативность этого подхода продемонстрирована на ряде конкретных примеров.

Эффективность газотурбинных двигателей (ГТД) возрастает с повышением температуры как рабочего газа, так и горячих узлов ГТД. Успехи в создании жаропрочных сплавов на основе железа, никеля, кобальта позволяют повысить рабочие температуры деталей современных ГТД до 1000...1100 °С. Дальнейшее повышение температур возможно только за счет новых конструкторских разработок систем охлаждения двигателя и использования более тугоплавких материалов. Однако тугоплавкие металлы — ниобий, молибден, вольфрам и высокопрочные сплавы на их основе имеют высокую плотность и не обладают необходимой жаростойкостью в окислительных средах, создаваемых продуктами сгорания топлива, образующими рабочий газ в ГТД. В то же время известные жаростойкие сплавы систем Ni—Al, Fe—Cr—Al (рис. 3.10) и малолегированные хромовые сплавы недостаточно прочны при температурах выше 1100 °С. Поэтому получили развитие работы по созданию композитов с матрицами из жаростойких сплавов на основе железа, никеля, кобальта, армированными волокнами из сплавов вольфрама, упрочненных рением, оксидом тория, алюмокремнещелочными присадками (SiO_2, Al_2O_3, K_2O), карбидами (HfC, ZrC). Для приготовления композитов использовали широкий круг методов — пропитку арматуры из вольфрамовой проволоки расплавом матрицы, плазменное напыление материала матрицы, совместную экструзию, горячее изостатическое прессование, диффузионную сварку (W-волокно/матрица-лист) — раздельно и их комбинации.

Наиболее удачными оказались композиты с матрицами из сплавов типа фехраль или никельхромалюминиевых сплавов с иттрием, армированные вольфрамовыми волокнами из сплава W—4Re—HfC. 100-ч прочность этих композитов с 35...40 % (об.) вольфрамового волокна при 1090 °С составляла 180...320 МПа, что в ~ 3 раза выше, чем у Ni-суперсплавов. Однако в композитах с матрицей на основе железа, никеля, кобальта возникают большие термические напряжения вследствие значительной разницы температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) этих сплавов и вольфрамового волокна (механическая несовместимость). Оказалось также, что композиты этого типа малопригодны к длительной работе даже при температурах до 1100 °С, так как происходит деградация структуры из-за физико-химической несовместимости материалов волокна и матрицы. Согласно двойным диаграммам состояния W—Fe (Co, Ni), при длительном нагреве интенсивно взаимодействуют Ni(Co,Fe)-матрицы с вольфрамовым волокном, что сопровождается его частичным растворением в матрице и образованием хрупких интерметаллидов $W_x(Ni, Fe, Co)_y$. Кроме того, в процессе нагрева уже при кратковременной нагрузке высокая скорость зернограничной диффузии никеля в вольфрам приводит к снижению температуры начала рекристаллизации ($t_р$) деформированной проволоки из высокожаропрочного W-сплава (от ~1300 до ~1000 °С) и образова-

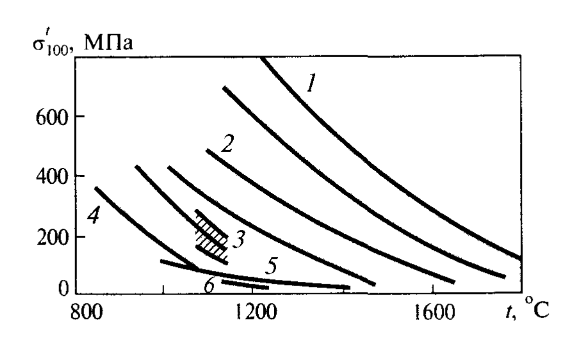


Рис. 3.10. Характеристики жаропрочности конструкционных сплавов на основе вольфрама (*1*), молибдена (*2*), ниобия (*3*), никеля (*4*), хрома (*5*) и системы Fe—Cr—Al (*6*) [14—16]

нию приповерхностных зон инициированной никелем рекристаллизации, вызывающей разупрочнение вольфрамового волокна.

В работах Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) показано, что есть по крайней мере два пути преодоления указанных причин деградации композитов типа W/Ni-суперсплав: замена активной к вольфраму матрицы на Ni-основе на менее активную матрицу на основе другого металла; понижение активности никеля в Ni-сплаве за счет его связывания в термически стабильные соединения. Анализ двойных и тройных диаграмм состояния с участием вольфрама и металлов, являющихся основой жаропрочных или жаростойких сплавов, включая никелевые, показал, что возможно использование нескольких типов металлических или интерметаллидных матриц, упрочненных волокнами из высокопрочных вольфрамовых сплавов. Так, благоприятной основой для жаростойкой матрицы являются сплавы хрома, поскольку в системе W–Cr отсутствуют интерметаллиды, имеется широкая область сосуществования двух твердых растворов (на основе хрома и на основе вольфрама), что исключает активное взаимодействие W-волокна с Cr-матрицей по крайней мере до 1400 °С. На границе волокно–матрица возникает тонкий термически стабильный промежуточный слой из двух находящихся в равновесии твердых растворов W–Cr, ширина которого на порядок ниже ширины реакционной зоны в композитах с Ni(Co, Fe)-матрицами. Кроме того, в отличие от композитов W/Ni в композитах W/Cr отсутствуют приповерхностные зоны рекристаллизации W-волокна, так как хром не является поверхностно-активным к вольфраму. Благодаря этому W-волокно в Cr-матрице остается нерекристаллизованным вплоть до 1400 °С.

Экспериментальная оценка такого подхода к выбору пары волокно/матрица была проведена на композитах, в которых использовали разработанные в ИМЕТ высокопрочные волокна Ж300 мкм из сплавов типа ВМРК, упрочненных 3...4 % Re и 0,25 % HfC (ZrC), в деформированном состоянии ($\sigma_в^{20}$ = 3000...4000, $\sigma_в^{1200}$ = 2150, σ_{100}^{1200} = 750...800 МПа) или W-сплава, упрочненного 0,25...0,30 % HfN, проволока из которого имела еще более высокую жаропрочность (σ_{100}^{1200} = 140...190 МПа). Листовая матрица (толщиной 0,2...0,3 мм) изготавливалась из разработанного в ВИЛС малолегированного жаростойкого сплава хрома ВХ2У, упрочненного ванадием и раскисленного бором, со свойствами: при 20 °С – $\sigma_в$ = 370...510 МПа, δ = 21...35% и при 1200 °С – $\sigma_в$ = 35 МПа, $\delta \geq 40$ %. Методом диффузионной сварки на вакуумном прессе и в газостате получены листовые композиты толщиной 1,2 мм и модели сопловых лопаток

ГТД из них с радиусом загиба на входной кромке 0,8 мм при угле 16°. Кроме того, из листовых заготовок можно сформировать сложные формы, включающие поверхность двойной кривизны (камеры сгорания двигателя). Методом навивки биметаллической проволоки (вольфрам с нанесенным ионно-плазменным конденсатом сплава ВХ2У) ВИАМ изготовлена модель камеры сгорания длиной 80 мм и диаметром 14 и 40 мм с толщиной стенки 1,8 мм. Во всех случаях количество вольфрамовых упрочняющих волокон составляло 0,25...0,30 объемных долей, что обеспечивало плотность материала ~10 г/см^3. Композиты (W + HfC)/ВХ2У показали высокие механические свойства: при 1300, 1400 и 1500 °С временное сопротивление $\sigma_в$ соответственно 240, 180 и 140 МПа, усталостная прочность σ_{-1} при тех же температурах 180, 90 и 70 МПа и 100-ч прочность σ_{100} при 1200, 1300 и 1400 °С – соответственно 200, 180...150 и 40 МПа.

Испытания модели камеры сгорания в высокоэнтальпийном потоке воздуха с температурой 1700...2500 °С в течение 2490 с, при которых температура поверхности камеры достигала 1600 °С (что на ~130 °С превышает обычную температуру для таких изделий из Ni-суперсплавов), не выявили каких-либо видимых изменений на горячей поверхности камеры. Исследования показали также, что необходимо обращать внимание не только на физико-химическое взаимодействие основ материалов матрицы и упрочняющего волокна, но и на взаимодействие материала матрицы с легирующими элементами (ЛЭ) и фазами в упрочняющем волокне. Так, было установлено, что в хромовой матрице наиболее высокопрочные (W-HfN)-волокна не имеют преимуществ перед менее прочными (W-HfC)-волокнами из-за активного взаимодействия HfN с Cr и образования нитридов хрома.

Попытка снизить активность Ni-матрицы по отношению к жаропрочным волокнам из W-сплавов базировалась на том, что никель, связанный в интерметаллид (ИМ), менее активен, чем никель в γ-твердом растворе в Ni-суперсплаве. Согласно диаграмме состояния Ni–Al, образуются два термодинамически стабильных алюминида Ni_3Al и NiAl, которые находятся в равновесии с W, Mo, Cr в тройных системах Ni–Al–Me и имеют температуру начала плавления, более высокую, чем Ni-суперсплавы.

Композиты W/Ni_3Al и W/NiAl получали методами порошковой металлургии (ПМ) по следующей схеме: напыление на оправку с W-проволокой порошков Ni_xAl_y-матрицы, полученных совместным гидридно-кальциевым восстановлением. В этих композитах отсутствует широкая реак-

ционная зона W_xNi_y, не наблюдается инициированная никелем рекристаллизация деформированного W-волокна, т. е. практически преодолены по крайней мере два недостатка, вызывающие деградацию W/Ni-композитов. Это позволило получить жаростойкий композит 20W/80NiAl со 100-ч прочностью при 1200 °С σ_{100} = 180...200 МПа. Однако механическая совместимость, определяемая несоответствием ТКЛР, нуждается в корректировке. Так, для NiAl соответственно при 25 и 1200 °С ТКЛР составляет $(12...14)\cdot10^{-6}$ и $(18...22)\cdot10^{-6}$ 1/°С; близкие значения ТКЛР для Ni_3Al – $(12{,}3...14{,}1)\cdot10^{-6}$ 1/°С. Для сплавов вольфрама с 4...25 % (ат.) Re эти характеристики существенно ниже и составляют ~ $5\cdot10^{-6}$ и $8\cdot10^{-6}$ 1/°С при 25 и 1200 °С соответственно, что затрудняет длительное использование таких композитов при термоциклировании.

Направленно закристаллизованные эвтектические сплавы. Для длительной высокотемпературной службы наиболее применимыми с точки зрения термической стабильности являются композиты, полученные in-situ, фазовый состав которых соответствует псевдодвойным разрезам тройных или многокомпонентных систем, в которых упрочняющая фаза (волокно или частица) находится в равновесии с материалом упрочняемой матрицы. При этом удается избежать протекания реакций взаимодействия между ними и появления при производстве композита или его длительной высокотемпературной службе промежуточных фаз, иногда значительно более легкоплавких и хрупких, чем исходные составляющие композита, что ведет к его деградации. Такой подход к выбору пар для термодинамически стабильных композитов послужил началом большого научного направления – создания класса «естественных» композитов, в которых оба компонента композита находятся в равновесии, имеют место неограниченная взаимная растворимость компонентов в расплавленном состоянии при достаточном перегреве расплава и низкая растворимость в твердом состоянии [1].

Большое внимание в настоящее время уделяется естественным композитам, получаемым in-situ с матрицей, представляющей собой Al, или сложнолегированный Ni-суперсплав, или легкий ИМ (например, алюминид никеля или титана). Упрочнение матрицы осуществляется либо дисперсными частицами, либо волокнами (дискретными или непрерывными) фаз, которые, согласно диаграммам состояния, находятся в равновесии с жаропрочной металлической или ИМ-матрицей. В зависимости от способа получения эти композиты могут иметь либо равноосную зернистую структуру, стабилизированную дисперсными жесткими частицами упрочняющей фазы, либо направленную структуру с близким к регулярному расположением волокон упрочняющей фазы. Для армирования, упрочнения композитов этого типа используются следующие фазы:

– тугоплавкие термодинамически стабильные «жесткие» фазы внедрения – карбиды и бориды; элементы, образующие эти фазы, полностью растворяются в матричных расплавах, тогда как в твердом состоянии взаимная растворимость низка; оксиды и нитриды в композитах этого типа не используются из-за низкой растворимости газообразных элементов внедрения (N, O) в расплавах, не позволяющей создать в композите достаточную объемную долю упрочняющей фазы, и более высокой стабильности самих тугоплавких фаз внедрения, не склонных к диссоциации;

– металлические «мягкие» фазы со структурой неупорядоченного твердого раствора на основе металлов (Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ni–Fe, Ni–Co), находящиеся в равновесии с алюминидами никеля, которые в композициях эвтектического состава могут образовывать непрерывные пластины или волокна различного сечения и с разным межволоконным расстоянием, вследствие чего сопротивление ползучести и вязкость разрушения могут колебаться в значительных пределах;

– ИМ более жесткие, чем алюминиды титана, никеля, железа, с менее симметричной кристаллической решеткой типа фаз Лавеса, Гейслера и др.

Способ получения in-situ термически стабильных естественных композитов имеет свои достоинства и недостатки. Так, при нагреве под нагрузкой фазовый состав естественных композитов не меняется. При наличии заметной температурной зависимости взаимной растворимости и вследствие развития диффузионных процессов, ведущих к огрублению частиц упрочняющей фазы (карбидов, боридов, других ИМ, мягких металлических фаз), могут изменяться их объемная доля и размер выделений.

Реакционное сплавление композитов, упрочненных частицами. Работы многих ведущих ученых посвящены созданию высокопрочных, легких, жаростойких и тугоплавких материалов на основе алюминидов никеля и титана взамен титановых сплавов и Ni-суперсплавов. Только твердорастворное легирование не обеспечивает преимуществ сплавов на основе алюминидов перед современными гетерофазными Ni-суперсплавами по прочности и удельной жаропрочности. Следующим шагом было получение in-situ композиций методами реакционного сплавления (РС). Метод основан на том, что в сплавах, расположенных на псевдодвойном разрезе Ме(ИМ)–МеС(MeB_2, Me_2C), где существуют неограниченная взаим-

ная растворимость в жидком состоянии при достаточном перегреве расплава и ограниченная (низкая) взаимная растворимость в твердом состоянии, зародыши тугоплавкой упрочняющей фазы (карбид, борид) образуются уже в расплаве более легкоплавкой матрицы: Al-, Ni-, Ti-сплавы или сплавы на основе Ni_3Al-, NiAl-, Ti_3Al-, TiAl-интерметаллидов.

Процесс получения in-situ таких композитов разработан в Martin Marietta Lab. (MML). В США кроме MML эти работы ведутся в GE Aircraft Engines (Cincinnati), INCO Alloys International (Washington), а также в NASA Lewis Res. Center (Cleveland), Texas Instruments Auleboro (MA) и др. В Японии эти работы ведутся в Mitsubishi Materials Corporation. Эти процессы являются в определенной мере аналогами (вариантами) разработанного в СССР процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), протекающего в жидкотвердой фазе, развитого позднее как дешевый процесс получения порошков заданного состава или деталей из ИМ, в том числе легированных упрочняющими фазами. Наибольшую известность получили созданные этими методами композиты с матрицей из NiAl или TiAl, содержащие от ~ 2 до ~ 60 % (об.) дисперсных частиц TiB_2, HfB_2, HfC. Размеры изолированных частиц указанных фаз, находящихся, согласно диаграммам состояния, в равновесии с моноалюминидом, зависят от объемной доли фазы и схемы процесса (последовательности, способа введения и скорости нагрева при PC). Так, изолированные частицы TiB_2 в (γ-TiAl)-матрице получаются размером до 1...10 мкм при объемной доле 15...60 %.

Измельчение частиц, образующихся in-situ, достигается по технологии быстрого затвердевания расплава ИМ–Me_yX_z на вращающемся молибденовом барабане. Из вытянутых чешуек размером 20...50 мкм получают порошки дисперсностью 40 мкм, после чего композиты с 2 % TiB_2 с TiAl-, NiAl- или другой матрицей экструдируют при 1150 °С (вытяжка при экструзии 16:1), а композиты с HfB_2 подвергают ГИП при 1230 °С, 4 ч и давлении p = 207 МПа. После ковки при 1260 °С с обжатием 65 % образцы имеют равноосные зерна размером ~ 2 мкм с равномерно распределенными частицами TiB_2 кубической формы размером ~ 30 нм, а в композите с 2 % HfC размер зерна составляет ~5 мкм, причем расположенные преимущественно по границам зерен частицы HfC имеют размер 60...90 нм. Вклад TiB_2 с повышением температуры снижается, HfB_2 более устойчив.

Изучение свойств композитов этого типа показало, что с увеличением объемной доли вводимой фазы, например до 20...30 % TiB_2 в NiAl, плотность композита понижается до ~ 5,5 г/см^3, модуль упругости при всех

температурах до 1030 °С повышается на 20...30 %, ТКЛР сохраняется примерно на уровне NiAl [от $(12...14)\cdot10^{-6}$ при 25 °С до $(18...22)\cdot10^{-6}$ K^{-1} при 1200 °С], сопротивление ползучести растет, а вязкость разрушения невысока и сохраняется примерно на уровне K_{Ic} = 6...7,5 МПа · м$^{1/2}$.

Таким образом, полученные мелкозернистые композиты демонстрируют «обнадеживающую» жаропрочность, более высокую, чем у исходной NiAl-матрицы, но они не могут соперничать с традиционными Ni-суперсплавами ни по жаропрочности, ни по вязкости разрушения при низких температурах. Очевидно также, что в этих композитах алюминиды TiAl и NiAl являются насыщенными твердыми растворами по отношению к упрочняющим фазам – карбидам и боридам. Это приводит к упрочнению алюминидов и ухудшает их пластичность в отсутствие вязкой структурной составляющей, присутствующей, например, в Ni-суперсплавах. Следует также отметить, что стойкость к высокотемпературной газовой коррозии (окислению) композитов с карбидами и боридами хуже, чем исходных алюминидов (например, NiAl), в связи с чем экономичные процессы получения деталей из композитов с интерметаллидной матрицей методами PC или СВС-компактирования с плотностью, близкой к теоретической, по-видимому, можно рекомендовать либо для изготовления относительно недорогих заготовок (в том числе с формой, близкой к окончательной) деталей массового назначения для различных энергетических отраслей промышленности, либо как промежуточную операцию получения интерметаллидной порошковой матрицы для композитов, в которые частицы или волокна упрочняющей фазы вводятся механическим путем.

Направленная кристаллизация естественных композитов. Термическая стабильность структуры и фазового состава максимальна для естественных композитов эвтектического состава, полученных in-situ, так как их фазовый состав соответствует псевдодвойным политермическим сечениям типа Ni-суперсплав или интерметаллидная матрица—упрочняющая фаза (ИМ^{II}, Me^{I}, Me^{II}, MeC, Me_2C, MeN, MeB_2 и др.). В этих композитах межфазная граница наиболее прочная (определяется хорошей когезией фаз в эвтектике и структурным соответствием на межфазной границе) и чистая по примесям. Методом направленной кристаллизации композиций эвтектического состава формируются естественные композиты с интерметаллидной матрицей, упрочненные непрерывными волокнами второй фазы. Эта фаза может быть как пластичной и мягкой (металлы), так и жесткой и твердой (другой ИМ, фазы внедрения, силициды).

Следует отметить, что получение совершенного композита, содержащего как вязкую структурную составляющую в матрице, так и равномерно расположенные по сечению непрерывные волокна диаметром < 1 мкм тугоплавкого высокопрочного карбида [2...6 % (об.)], требует прецизионной работы оборудования для направленной кристаллизации, низких скоростей процесса ($V_{крист}$ = 8 мм/ч), что делает его экономически нерентабельным, но позволяет получить уникальные характеристики длительной прочности и сопротивления ползучести. Так, демонстрирующие минимальный интервал кристаллизации и максимальную температуру плавления эвтектики типа NITAC-13, NITAC-16, COTAC, ВКЛС20-Р имеют низкую межфазную энергию NbC/(γ+γ′), TaC/(γ+γ′). Их 100- и 500-ч прочность превосходит таковую для известных ренийсодержащих наиболее жаропрочных никелевых сплавов типа ЖС-32 и CMSX-4.

Создание естественных композитов с тугоплавкими карбидами позволяет повысить рабочие температуры Ni-суперсплавов до 1100...1150 °С.

Примером естественных композитов с интерметаллидной матрицей, армированной при направленной кристаллизации пластинами или волокнами упрочняющих фаз, являются NiAl–Me (Mo, Cr, W, Fe–Ni и др.) или NiAl–NiAlMe (NiAlTa, NiAlNb и др.).

Регулируя объемную долю и расстояние между волокнами (пластинами) мягкой или жесткой упрочняющей фазы, можно менять характеристики низкотемпературной пластичности или вязкости разрушения и длительной прочности, сопротивления ползучести. Так, уменьшение расстояния между пластинами вязкой γ-фазы (Fe–Ni) в случае направленной кристаллизации композита NiAl/γ с 12...15 до 2,2 мкм при одинаковом напряжении ~30 МПа при 825 °С приводит к понижению скорости ползучести композита приблизительно на три порядка. Волокно или пластины ОЦК-тугоплавких металлов (твердых растворов на основе хрома, молибдена сечением 0,2...1,0 мкм) обеспечивают высокую жаропрочность при удовлетворительной низкотемпературной вязкости разрушения, а включения фазы Лавеса NiAlMe со структурой типа С14 сечением < 0,5 мкм увеличивают прочность при высоких температурах.

Ряд композитов этого типа сочетает высокое сопротивление ползучести (σ = 100...280 МПа при $\varepsilon = 10^{-6}$ см$^{-1}$ при 1025 °С) с высокой трещиностойкостью при 20 °С (K_{Ic} = 10...30 МПа · м$^{1/2}$ (рис. 3.11).

Общий недостаток всех естественных композитов, сформировавшихся in-situ при направленной кристаллизации или РС, заключается в том, что и волокно (пластины), и матрица являются предельно насыщенными твердыми растворами. Для волокон (частиц) из фаз внедрения или ИМ это не имеет особого значения, но это может привести к охрупчиванию материала металлической или ИМ-матрицы, если матрица не является гетерофазной и не содержит вязкую составляющую, обеспечивающую удовлетворительную пластичность композита в целом, как, например, Ni-суперсплавы (γ+γ′) или сплавы на основе γ′-Ni_3Al (рис. 3.11). Для естественных композитов с однофазной ИМ-матрицей характерна повышенная жаропрочность (рис. 3.12), тогда как вязкость разрушения относительно невелика и может колебаться в широких пределах (рис. 3.11).

Важным условием стабильности естественных композитов, полученных НК, является выбор в качестве их основы таких систем, где на псевдодвойном политермическом разрезе отсутствует заметная температурная зависимость взаимной растворимости компонентов, иначе при термоциклировании это может привести к частичному растворению упрочняющих фаз – пластин или волокон (особенно при забросах рабочих температур до предплавильных) с последующим выделением при низких температурах из пересыщенного твердого раствора на основе матрицы дисперсных равноосных частиц упрочняющей фазы. Это приведет к деградации структуры пластин или волокон и свойств композитов.

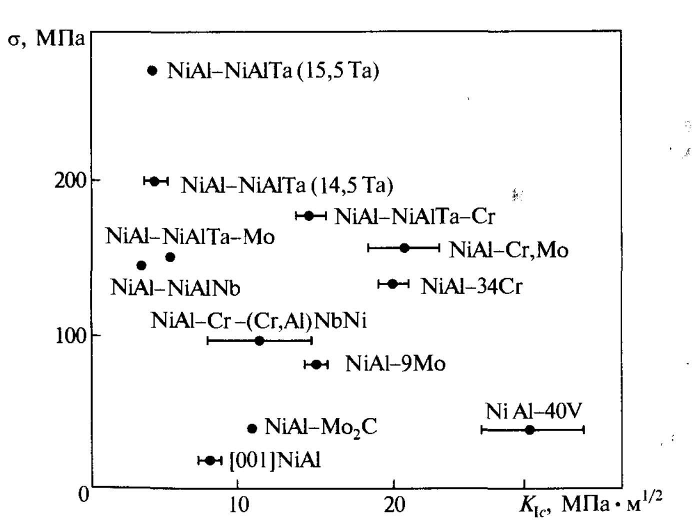


Рис. 3.11. Сопротивление ползучести (σ) при 1025 °С (скорость ползучести $\varepsilon = 10^{-6}$ см$^{-1}$) и вязкость разрушения (K_{Ic}) при 20 °С двух- и трехфазных эвтектических направленно закристаллизованных композитов с матрицей на основе NiAl

В целом же следует признать, что большинство описанных в научной литературе естественных композитов эвтектического происхождения, полученных направленной кристаллизацией, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным конструкционным материалам, по ряду параметров: выбор композиций ограничен узким кругом эвтектических систем, что, в свою очередь, ограничивает рабочие температуры, а относительно высокое сопротивление ползучести при 1050 °С сочетается с низкотемпературной хрупкостью (кроме композитов с матрицей из Ni-суперсплавов) и низкой жаростойкостью. Большинство композитов этого типа содержит значительное количество тяжелых тугоплавких элементов, например Ta, Mo, Re. Обращает также на себя внимание, что естественные НК-композиты на основе TiAl практически не рассматриваются ввиду более высокой активности TiAl к возможным упрочняющим фазам внедрения – карбидам, боридам, а также из-за соответствующих трудностей аппаратурного оформления процесса (высокая химическая активность TiAl). Мешает также и низкая производительность процесса, определяемая низкой скоростью кристаллизации (большая скорость приводит к появлению дополнительных центров кристаллизации и нарушению роста направленных кристаллов упрочняющей фазы).

Таким образом, несмотря на всю привлекательность создания термически стабильных естественных композитов, в том числе эвтектического происхождения на базе Ni-суперсплавов или алюминидов никеля, перечисленные выше недостатки указанных композиций и процессов их производства во многом тормозят их разработку и стимулируют развитие работ, связанных с получением более дешевых и доступных, термически стабильных, легких, жаростойких и жаропрочных искусственных композитов с матрицей на основе сплавов Al, Ti, Ni или легированных ИМ – алюминидов титана, никеля, ниобия или даже на более тугоплавких основах, упрочненных тугоплавкими, керамическими фазами (например, оксидами), не взаимодействующими или слабо взаимодействующими с материалами матриц.

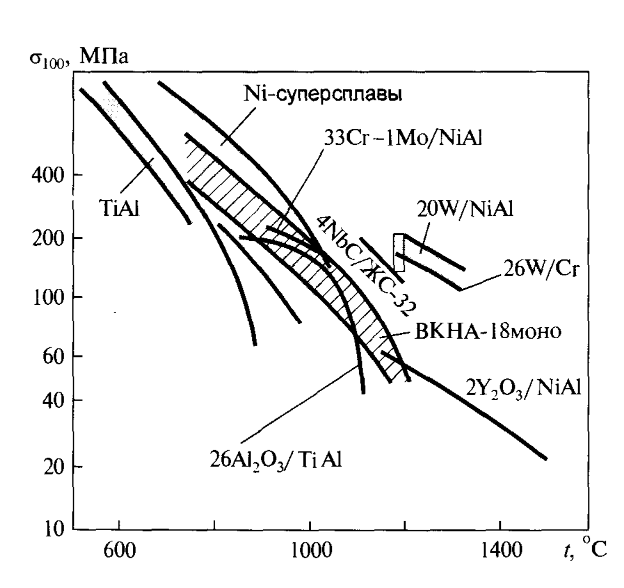


Рис. 3.12. Влияние температуры на 100-ч прочность современных жаропрочных суперсплавов, сплавов на основе ИМ и композитов разного типа

В работе Г. С. Бурханова рассмотрены свойства и перспективы применения в конструкциях карбидов и боридов редких металлов, в том числе в виде направленно закристаллизованных тугоплавких эвтектик. Среди огромного числа металлоподобных соединений редких металлов заметное место занимают карбиды и бориды. Они могут использоваться или как основа конструкционного материала, или как упрочняющий компонент в сочетании с пластичной матрицей. Такие конструкционные материалы могут предназначаться для работы в экстремальных условиях. Особый интерес представляют монокарбиды и дибориды переходных металлов IV—VI групп периодической системы Д. И. Менделеева – циркония, гафния, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама. Карбиды и бориды переходных металлов IV—VI групп имеют четко выраженный металлический характер: металлический блеск, хорошую электро- и теплопроводность, что указывает на преобладание металлического типа химической связи.

Некоторые свойства тугоплавких карбидов и диборидов приведены в табл. 3.7.

Карбиды и бориды переходных металлов отличаются следующими свойствами, представляющими наибольший интерес для их применения при разработке конструкционных материалов.

1. *Высокая тугоплавкость.* Температура плавления ZrC, HfC, NbC, TaC выше, чем у вольфрама. По тугоплавкости карбиды гафния и тантала превосходят все известные синтезированные вещества.

2. *Высокие твердость и износостойкость* (промежуточное положение между твердостью корунда и алмаза).

3. *Высокая химическая устойчивость* в компактной форме против воздействия сильно концентрированных кислотных смесей. Наибольшей химической стойкостью отличается диборид тантала – TaB_2.

4. *Высокие значения модуля упругости.* Рекордное значение имеет WC.

Наряду с монокарбидами и боридами представляют интерес и их двойные системы. Все изоморфные пары монокарбидов и диборидов, соответствующие правилу Юм-Розери (разность диаметров атомов металлов не более 15 %), обладают неограниченной взаимной растворимостью. Отсутствие неограниченной растворимости наблюдается в системах монокарбидов ZrC–VC, HfC–VC и диборидов HfB_2–VB_2, ZrB–CrB, для которых

Таблица 3.7. **Кристаллическая структура и некоторые свойства тугоплавких карбидов и диборидов**

Материал	Тип и период кристаллической решетки, нм	ρ, г/см³	$H \cdot 10^{-10}$, Па	$E \cdot 10^{-11}$, Па	ТКЛР $\cdot 10^6$, K^{-1}	ρ, мкОм · см	$t_{пл}$, °С
ZrC	ГЦК, a = 0,46976	6,46	2,560	3,880	6,73	42	3535
HfC	ГЦК, a = 0,4628	12,3	2,760	–	6,59	37	3890
NbC	ГЦК, a = 0,4471	7,78	2,400	3,450	6,65	35	3420
TaC	ГЦК, a = 0,4454	14,48	1,787	2,910	6,29	25	3780
MoC	Простая гекс., a = 0,3006, c = 1,4608	8,4	–	–	–	–	2700
WC	Простая гекс., a = 0,29006, c = 0,2831	15,7	2,080	7,270	5,2 (a), 7,3 (c)	22	2600
ZrB_2	Стр. тип AlB_2, a = 0,3169, c = 0,3530	6,0	2,200	3,500	6,83	7	2990
HfB_2	Стр. тип AlB_2, a = 0,3111, c = 0,3470	10,5	2,900	–	5,3	15,8	3250

разность диаметров атомов близка к допустимому пределу или превышает его. Однако есть и исключения из этого правила. Анализ микроструктуры и диаграммы плавкости системы HfC–TaC дает основание для предположения о существовании в ней соединения TaC–4HfC. Этому составу соответствует максимум на диаграмме плавкости. Температура максимума превышает 4200 °С, что является рекордной температурой плавления из всех известных в настоящее время температур плавления синтезированных веществ.

Хрупкость карбидов и боридов создает определенные трудности для их использования. Однако карбиды и бориды перспективны в качестве жаростойких материалов.

Применение плазменного нагрева позволяет осуществить напрвленную кристаллизацию сплавов тугоплавких систем. Разработаны приемы, позволяющие регулировать длину, направление роста и кристаллографическую ориентацию растущих из расплава фаз. Характер формируемой структуры эвтектики при напрвленной кристаллизации определяется температурным градиентом и скоростью кристаллизации. Осуществлялась напрвленная кристаллизация эвтектических сплавов W–C и Nb–C. Со-

держание углерода выдерживали в пределах 1,48...2,80 % (масс.), градиент температуры вдоль оси слитка изменялся от 50 до 800 °С/см.

Вопросы напрвленной кристаллизации для сплавов вольфрама пока не получили достаточного развития. Общим для изучаемых систем является то, что эвтектическое затвердевание весьма чувствительно к величине градиента температуры, концентрационному переохлаждению, скорости кристаллизации. Продольная микроструктура доэвтектического сплава вольфрама [1,6 % (масс.) С] состоит из переплетающихся вольфрамовых и карбидных WC-волокон, вытянутых в направлении теплоотвода. При приближении состава сплавов к эвтектическому наблюдается более четко выраженный направленный рост кристаллов W и WC. Для заэвтектических сплавов [2,5...2,8 % (масс.) С] получение направленной структуры затруднено. Интересно отметить образование спиралевидной эвтектики при малых скоростях вытягивания слитка.

Важно подчеркнуть, что при направленной кристаллизации эвтектики $W–W_2C$ происходит сопряжение кристаллических решеток кристаллизующихся фаз по плоскостям с малыми индексами – (100), (110). Для полученного при этом слитка характерно исключительно высокое сопротивление разрушению.

3.3. УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К одним из наиболее значимых достижений в материаловедении и технологии неметаллических материалов за последние годы следует отнести разработку процессов производства углеродных материалов, которые характеризуются химической инертностью, малой плотностью, хорошими электрофизическими свойствами, возможностью регулирования теплопроводности и электрического сопротивления в широких пределах.

Класс углеродных материалов достаточно обширен, и если в основе классификации лежит принцип, согласно которому в состав материала должен входить атом углерода, то кроме традиционных форм углерода – графита и алмаза – к нему можно отнести полимерные материалы и карбидные соединения. Однако в технике понятие «углеродные материалы» традиционно связано с материалами, обладающими графитоподобной структурой – от кристаллической до полностью аморфной, в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Клас-

сификационными признаками углеродных материалов могут быть: состав исходных компонентов (коксо-пековые композиции, саженаполненные пековые или феноло-формальдегидные композиции и т.д); технология получения (газофазная, жидкофазная, твердофазная); характеристика структуры (молекулярная, кристаллическая, пористая, а для УУКМ – схема армирования); функциональное назначение (конструкционные, теплозащитные, антифрикционные и др.); области применения (самолето- и ракетостроение, металлургия и химическое машиностроение, ядерная энергетика и др.). Однако устоявшейся классификации углеродных материалов, в том числе УУКМ, не существует.

В настоящее время наиболее интенсивно развивается материаловедение, технология и области применения УУКМ. Несмотря на относительно высокую стоимость, УУКМ находят применение прежде всего в авиации и космонавтике [17], кроме этого в медицине, в узлах реакторов термоядерного синтеза, в автомобилестроении и при изготовлении спортивного инвентаря.

Специфика использования свойств УУКМ связана с рядом уникальных особенностей, присущих классу углеродных материалов. Присутствие волокнистого наполнителя в объеме УУКМ делает уровень их физико-механических свойств недостижимым для традиционных углеродных материалов. Варьирование пространственным расположением волокнистого наполнителя композита является эффективным инструментом в управлении анизотропией свойств УУКМ.

Развитие композиционных углеродных материалов связано с поиском новых связующих и армирующих наполнителей, разработкой уникального технологического оборудования, снижением длительности технологического цикла, затрат энергии, повышением качества получаемого материала и улучшением его характеристик.

Общий принцип получения УУКМ состоит в создании армирующего каркаса и формировании углеродной матрицы в его объеме.

Армирующие каркасы. Для армирования в УУКМ используют углеродные волокна (УВ), на основе которых формируют пространственные структуры, обеспечивающие направленную анизотропию свойств конечного материала. В достижение требуемых физико-механических свойств УУКМ свой вклад вносят не только характеристики УВ, но и тип пространственного армирования композита, изменение которого оказывает влияние на процесс заполнения каркаса углеродной матрицей, что, в свою очередь, отражается на свойствах материала в целом.

Широкий спектр существующих типов углеродных волокон позволяет получать материалы с уникальным набором теплофизических, химических, механических характеристик в сочетании с возможностью управления анизотропией перечисленных свойств. Каждый тип волокна обладает индивидуальными свойствами, влияющими на технологические параметры изготовления композита.

По уровню механических характеристик УВ подразделяются на низкомодульные волокна с модулем Юнга до $7 \cdot 10^4$ МПа и высокомодульные с модулем ($15 \cdot 10^4 ... 45 \cdot 10^4$) МПа. В работе [18] волокна подразделяют на три основные группы: высокомодульные, высокопрочные и волокна с повышенным удлинением (табл. 3.8). Механические и физико-химические свойства УВ в большой степени зависят от типа исходного сырья и технологии их изготовления, включающей в себя три стадии: подготовку волокна, карбонизацию при температурах до 1500 °С и высокотемпературную обработку (графитацию) при температурах до 3000 °С.

Конечными температурами обработки и обусловлено разделение УВ на высокопрочные, с температурой обработки до 1500 °С, и высокомодульные, конечной стадией изготовления которых является графитация. В настоящее время известны способы получения углеродного волокна на основе целлюлозы (ГТЦ-волокно), полиактрилонитрильного волокна (ПАН-волокно), поливинилспиртового волокна (ПВС-волокно), песков (нефтяного и каменного), лигнина, а также фенольной смолы.

Хорошая смачиваемость УВ органическим связующим является необходимым условием для достижения адгезионной связи на границе между матрицей и наполнителем в композитах, что оказывает большое влияние на их свойства.

Для улучшения взаимодействия УВ со связующим используют различные технологические методы воздействия на поверхность волокон, например плазмой и др., что оказывает значительное влияние на смачиваемость волокон связующим и качество пропитки углеродного каркаса.

Методы изготовления объемных структур углеродных каркасов разнообразны. Известны такие технологические приемы, как ткачество сухих

Таблица 3.8. **Свойства углеродных волокон [18]**

Тип волокна	d, мкм	ρ, кг/м^3	σ, МПа (разрыв)	E_x, ГПа
Высокомодульное	8,3	2000	2100	413
Высокопрочное	7,7	1800	2400...3200	240...290
С повышенным удлинением	6,9...7,4	1750	2300...2900	170...200

нитей, прошивка тканей, намотка нитью, сборка жестких стержней, а также комбинация этих методов.

Управление анизотропией свойств УУКМ осуществляется путем варьирования укладкой арматуры. Выбор схемы армирования композита производят на основании данных о распределении температурных и силовых полей и характере нагружения готового изделия. Широкое распространение получили тканые системы на основе двух, трех и n нитей. Отличительной чертой тканых армирующих каркасов, образованных системой двух нитей, является наличие заданной степени искривления волокон в направлении основы, в то время как волокна утка прямолинейны. В тканых каркасах, образованных системой трех нитей, степень искривления волокон определена в трех направлениях выбранных осей координат. Изготовление тканых каркасов на основе трех и более нитей требует разработки сложного ткацкого оборудования. Более технологичные армирующие системы получают на основе прямолинейных элементов (стержней), которые изготовляются методом пултрузии. Данный метод заключается в пропитке связующим жгута волокон, формовании из него стержня заданного профиля протяжкой через фильеры и последующем отверждении.

На основе стержней получают материалы, армированные в одном, двух, трех, четырех, пяти и более направлениях. Композиты с однонаправленным расположением волокон ($1D$) обычно используются в качестве модельных материалов при исследовании свойств и влияния взаимодействия между волокном и матрицей на прочностные и структурные характеристики композитов. Двумерноармированные материалы ($2D$) применяются, в основном, для производства элементов, представляющих собой тонкостенные изделия. Вследствие слоистой структуры, такие материалы имеют низкие сдвиговые характеристики. Были найдены способы увеличения межслойной прочности композитов [18]. Однако более эффективным методом является замена двумерноармированных материалов многомерно армированными. Для проектирования рациональной технологии изготовления УУКМ необходимо знать их предельные коэффициенты армирования. В работах Ю. М. Тернопольского с сотр. и А. Ф. Крегерса с сотр. исследовали возможность предельного наполнения пространственно-армированных материалов элементами круглого поперечного сечения. Предельные коэффициенты армирования для разных типов укладок арматуры даны в табл. 3.9. Наиболее плотную упаковку имеет однонаправленная гексагональная структура. Отклонение направленной укладки волокон от однонаправленой схемы суще-

Таблица 3.9. **Коэффициенты армирования структур на основе прямолинейных элементов**

Число направлений армирования	Укладка волокон	$\mu_{пр}$
1	Гексагональная	0,97
1	Прямоугольная	0,785
2	Слоистая (произвольная)	0,785
3	Прямоугольная в трех плоскостях	0,589
4	Гексагональная трансверсально-изотропная	0,563
4	Косоугольная в двух ортогональных плоскостях	0,680 (α = 35...26°) / 0,383 (α = 0...90°)
5	Косоугольная в двух ортогональных плоскостях с прошивкой	0,536 (α = 35...26°) / 0,907...0,393 (α = 0...90°)

ственно снижает объемный коэффициент армирования материала. Так, при переходе на каркас трехнаправленного ортогонального типа предельный коэффициент армирования материала $\mu_{пр}$ снижается на 25 % по сравнению с коэффициентом армирования при слоистой структуре, для которой при любом числе направлений армирования характерно неизменное значение коэффициента армирования $\mu_{пр} = 0,785$. При четырех направлениях армирования, из которых три создают изотропию свойств в плоскости, $\mu_{пр}$ снижается на 38 % относительно гексагональной однонаправленной схемы. На практике значения коэффициентов армирования материала оказываются ниже, чем приведенные в табл. 3.9, ввиду несовершенства формы реальных каркасообразующих элементов.

Матрицы УУКМ. Углеродная матрица в композиционном материале принимает участие в создании несущей способности композита, обеспечивает передачу усилий на волокна. От свойств матрицы зависят физико-химические свойства материала в целом. В основе процессов получения углеродных матриц лежат термохимические (пиролитические) превращения органических соединений (мономеров, пеков, сетчатых полимеров) в газообразном или конденсированном состоянии с формированием различных модификаций углерода и его соединения.

В настоящее время разработаны две принципиально различные технологии получения УУКМ — жидкофазная и газопиролитическая технология. В первом случае волокнистый углеродный каркас пропитывается природным (каменноугольный или нефтяной пек) или синтетическим связующим, например феноло-формальдегидным, которое в результате

термической обработки на первой стадии в жидкой фазе, а на завершающей — в твердом состоянии образует углерод с требуемой структурой. В газофазной технологии углеродная матрица в волокнистом углеродном каркасе формируется в результате осаждения углерода, образующегося в результате разложения природного газа, при этом в зависимости от условий процесса формируется пироуглерод (аморфная структура) или пирографит (кристаллическая структура).

Определяющими факторами при выборе исходного материала углеродной матрицы, формируемой пиролизом из жидкой фазы, является его природа и состав, поверхностные и реологические свойства, выход коксового остатка и способность к графитации. Наиболее часто в качестве сырья матриц применяют пеки — продукты термических превращений веществ, получаемых из каменного угля, нефти или другого органического сырья.

Несмотря на широкое использование пеков в различных отраслях промышленности, представления об их структуре неоднозначны. Большинство исследователей характеризуют пек как гетерогенную полидисперсную систему, содержащую высококонденсированные карбо- и гетероциклические соединения, различающиеся по молекулярной структуре и степени ароматичности.

Химический состав пеков сложен. Как правило, изучается структура отдельных фракций пека и их влияние на технологические параметры всей высокомолекулярной системы. Методом компонентного анализа каменноугольные пеки разделяют на следующие составляющие: α_1-фракция нерастворима в хинолине; α_2-фракция растворима в хинолине, но нерастворима в толуоле; β-фракция растворима в толуоле, но нерастворима в изооктане; γ-фракция растворима в изооктане. Специалисты в области коксохимии соответствующие фракции называют карбены, карбоиды, асфальтены, мальтены.

Влияние химического состава пеков на качество уплотнения углеродных материалов было подробно исследовано. Улучшение качества пропитанных изделий наблюдается при увеличении содержания в пеке α_2- и β-фракций и при снижении α_1-фракции. Причем, если при увеличении содержания β-фракции наблюдается постоянное улучшение качества пропитанных изделий, то накопление в пеке веществ α_2-фракции свыше 23 % способствует ухудшению свойств пропитанных изделий. Четкой зависимости между качеством заготовок и содержанием в пеке γ-фракции не было обнаружено. Вещества α_1-фракции не только не участвуют в процессе пропитки, но и тормозят его. В связи с этим, содержание веществ этой фракции в пеке, используемом в качестве связующего, нежелательно. Низкомолекулярные соединения γ-фракции обладают малой вязкостью и в полной мере участвуют в процессе пропитки, выполняя роль растворителя, но при дальнейшей термообработке они почти полностью улетучиваются, не образуя кокса. Вещества α_2- и β-фракций обладают способностью при нагреве до температур пропитки переходить в состояние ньютоновской жидкости, а при дальнейшей термообработке образовывать углеродную матрицу. Таким образом, именно эти вещества являются основными коксообразующими составными частями пека, от которых, в основном, зависит плотность композиционного материала и комплекс его физико-химических свойств.

Итогом термохимических превращений пека в процессе термообработки является образование кокса, связывающего отдельные элементы углеродного каркаса. Основные физико-химические превращения пеков при нагреве приходятся на довольно узкий температурный интервал 400...500 °С. Именно при этих температурах происходят термохимические превращения деструкция—синтез, сопровождающиеся удалением большей части летучих продуктов и началом формирования основного углеродного скелета коксового остатка. Продолжительность и характер протекания мезофазного превращения позволяют прогнозировать способность пеков к образованию графитирующегося остатка. Термохимические процессы формирования коксового остатка из пекового сырья определяются не только температурой и временем ведения процесса, но и скоростью нагревания и давлением. Уменьшение скорости нагрева позволяет увеличивать выход коксового остатка. При пиролизе пека давление оказывает влияние, главным образом, на протекание реакций в паровой фазе. Реакции пиролиза от давления не зависят, тогда как реакции конденсации и полимеризации находятся в прямой зависимости от давления. Увеличение давления повышает выход кокса и степень совершенства кристаллической структуры кокса.

Актуальной проблемой при использовании в технологии УУКМ в качестве коксообразующих компонентов отверждающихся полимерных связующих является формирование заданной структуры углеродной матрицы при карбонизации и высокотемпературной обработке или образование в ней жаростойкой и прочной карбидной, нитридной или оксидной фаз, а также обеспечение многофункциональности углеродных материалов и изделий: сочетание высокой несущей способности с заданными теплозащитными, теплоизоляционными, электрическими и магнитными свойствами и другими свойствами [19]. Одним из возмож-

ных путей эффективного решения этих проблем является разработка термореактивных связующих на основе доступных и дешевых компонентов, содержащих в своей структуре заданное количество химически связанных на молекулярном или коллоидно-химическом уровне атомов или ионов соответствующим образом выбранных металлов.

В литературе описаны два основных способа образования молекулярной структуры металлокомплексных олигомеров и полимеров: соединение мономерных молекул между собой непосредственно ионно-координационными (металлокомплексными) связями с участием ионов металлов и противоионов мономерных лигандов; соединение мономерных звеньев между собой обычными ковалентными связями с участием реакционноспособных функциональных групп и последующим образованием ионно-координационных комплексов ионов металлов с дополнительными (боковыми) ионообразующими группами мономерных звеньев. Наиболее перспективным является использование в качестве исходных мономеров полифункциональных веществ, содержащих атомы или группы, способные образовать стабильные комплексы при взаимодействии с оксидами, гидроксидами, солями и другими соединениями металлов, а также атомы или группы, способные реагировать между собой или с функциональными группами других веществ с образованием густосетчатых полимеров в процессе отверждения. К таким веществам относятся фенолы, ароматические амины, кислоты и их производные, широко используемые в качестве исходного сырья для синтеза традиционных термореактивных (феноло-, амино- и амидоальдегидных) смол, обеспечивающих большие возможности направленного регулирования как технологических свойств связующих на их основе до и в процессе отверждения, так и их жесткости, прочности, теплостойкости и высокого выхода кокса при карбонизации.

Для получения реакционноспособных (металлсодержащих) комплексов, отверждающих композиций и карбонизующих полимеров наиболее перспективным лигандом служит триметилолфенол и продукты его частичной конденсации по метилольным группам.

В литературе [19] для получения карбонизующихся связующих были выбраны ионы никеля, способные оказывать каталитический эффект в формировании углеродной матрицы турбострастной структуры, и ионы циркония, способные образовывать при карбонизации оксидную фазу, а при высокотемпературной обработке — карбидную.

Карбонизацию полученных углепластиков производили в коксовой засыпке в среде аргона при двухступенчатом нагреве: до 1000 °С со

скоростью 50 °С/ч и до 1900 °С — 100 °С/ч. Цикл повторной пропитки заготовки связующим и последующей карбонизации проводили в автоклавном режиме при избыточном давлении 1,0 МПа. Состав и свойства УУКМ, полученные по указанному режиму после четырехкратной пропитки, приведены в табл. 3.10. Приведенные данные свидетельствуют об эффективности и перспективности использования Zr-содержащих феноло-фурфурольных связующих на основе олигометиленфенолятных комплексов в производстве ПКМ и УКМ с повышенными физико-механическими свойствами и окислительной устойчивостью.

Углерод, получаемый пиролизом какого-либо газообразного углеводорода при повышенной температуре, уменьшает пористость с ростом толщины осаждаемого слоя. Данный способ называется химическим осаждением углерода из паровой фазы. Установлено, что в большинстве случаев заполнение углеродного каркаса химическим осаждением углерода из паровой фазы более эффективно улучшает структурную целостность материала, чем множественная пропитка смолами.

Пропитка с помощью осажденного химическим способом из паровой фазы углерода может быть проведена с помощью одного из трех основных методов. Первый метод (изотермический процесс) заключается в пропускании углеродсодержащего газа при умеренно низком давлении через нагретую пористую заготовку. Углеродсодержащий газ диффунди-

Таблица 3.10. **Состав и свойства углерод-углеродных композиционных материалов на основе углеродной ленты ЛУ-3 и фенолофурфурольных связующих при 25 °С (Zr-содержащего ZrФФС-8 и его безионного аналога ФФ)**

Параметры	Исходное связующее (матрицы)	
	ZrФФС-8	ФФ
Открытая пористость, %	18,2	19,4
Плотность, кг/м^3	1620	1480
Модуль упругости при изгибе, ГПа	15,6	13,5
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	148	124
Прочность при сдвиге, МПа	24,0	23,0
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · град)	0,66	0,70
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · град)	8,5	11,2
ТКЛР (перпендикулярно слоям) · 10^6, К$^{-1}$	3,1	3,6
Потери массы при выдержке на воздухе при 500 °С в течение 10 ч, %	7	8
Потери прочности при выдержке на воздухе при 500 °С в течение 10 ч, %	32	54

рует внутрь структуры и осаждает углерод на внутренних поверхностях пор. При использовании второго метода (процесс с градиентом давления) поперек толщины пористого материала устанавливается разность давлений, заставляющая газ – источник углерода – диффундировать сквозь пористую структуру. Разность давлений выступает в роли движущей силы процесса пропитки. Третий метод (процесс с термическим градиентом), как и первый, является диффузионно контролируемым. Он отличается тем, что поперек толщины пористой заготовки устанавливается разность температур, и углеродсодержащий газ пропускается над поверхностью с меньшей температурой. Этот метод позволяет свести к минимуму осаждение на поверхности за то время, пока внешняя поверхность обладает температурой меньшей, чем пороговая температура пиролиза для углеродсодержащего газа.

Степень уплотнения пористой заготовки при использовании этих трех процессов зависит от совместимости структуры армирующего каркаса с конкретным методом пропитки. Каркасы, обладающие низкой проницаемостью для газов, лучше поддаются обработке с помощью метода с разностью давлений, поскольку перепад давления по толщине заготовки является движущей силой пропитки. Каркасы с полостями большого размера лучше уплотняется с помощью метода с термическим градиентом. Но для заготовок малой толщины или неправильной формы эти два метода подходят мало. Основным же недостатком метода с градиентом температуры является необходимость применения специально сконструированных нагревателей для пропитки деталей различной формы. Кроме того, в печи может обрабатываться только одна деталь. Для одновременной обработки нескольких заготовок, в том числе разных форм, вполне пригоден изотермический процесс. Однако при использовании изотермического метода возможно возникновение поверхностной корки из осажденного углерода, когда скорость химического осаждения углерода на расположенных на внешней поверхности волокнах существенно превышает скорость его осаждения на поверхности внутренних волокон. Вместе с тем при правильном выборе температуры, давления и скорости протекания газового потока удается скорость осаждения на внутренних волокнах приблизить к скорости осаждения на внешних волокнах.

Изотермический метод осаждения углерода из паровой фазы является наиболее надежным и дающим наиболее воспроизводимые результаты среди всех трех методов пропитки. При этом структура и свойства УУКМ оказываются наиболее однородными.

Применение УУКМ. В последние годы во всех промышленно развитых странах ведутся интенсивные разработки по применению целой гаммы композиционных материалов в конструкции газотурбинных двигателей, что обусловлено возможностью повышения рабочих температур, уменьшения массы, габаритов, увеличения удельной тяги двигателя и т. д.

Перспективными для применения в ГТД являются углерод-углеродные композиционные материалы. К числу их достоинств относятся низкая плотность, высокие прочностные характеристики, теплопроводность. Однако для них необходимо решение проблемы выгорания или окисления при температурах выше 370 °С путем применения защитных покрытий веществ, связывающих кислород. В частности, фирма «Уильяма интернейшнл» (США) проводит испытания турбинной форсунки из углерод-углеродного композиционного материала с покрытием из карбида кремния.

Новые УУКМ, которые смогут работать при температурах до 1927 °С, предлагается применять в ГТД с очень низким расходом топлива. Получение таких композитов возможно с использованием защитных покрытий, не изменяющих механические свойства композита. Кроме того, проводятся работы по снижению степени окисления в интервале температур 538...760 °С. Однако отмечается ограниченность возможностей применения широкого круга противоокислительных веществ, так как возникает проблема сохранения высокого уровня механических свойств УУКМ.

Фирмой «Лицзяс дивижн» (США) изготовлено колесо турбины диаметром 365 мм, массой 3,4 кг из УУКМ, успешно прошедшее стендовое испытание при действии нагрузки на колесо 2000 Н и скорости его вращения 28 000 $мин^{-1}$.

Фирма «Пратт и Уитни» (США) изготовляет панели из трехмерного тканого УУКМ с ребрами жесткости для слабонагруженных конструкций с внутренним креплением, предназначенных для использования в перспективных ГТД. Из УУКМ 3Д-структуры на основе вискозных углеродных волокон фирма «Аэрогент» (Франция) предлагает изготавливать выходные сопла двигателей.

Основные направления работ по применению деталей из УУКМ в конструкции ГТД направлены на получение антиокислительных покрытий или замену, полную или частичную, углеродной матрицы на карбидную.

Существует много факторов, которые необходимо принимать во внимание при разработке системы защиты от окисления для УУКМ. С внешней стороны покрытие должно представлять собой эффективный

барьер, препятствующий диффузии в материал кислорода. Кроме того, оно должно содержать мало летучих веществ во избежание лишней эрозии в высокоскоростных газовых потоках. Внутри же должна обеспечиваться хорошая адгезия покрытия с подложкой, но без излишнего проникновения покрытия в подложку. Внутренние слои не должны содержать углерод и сохранять монолитность в условиях эксплуатации, чтобы предотвратить карботермические восстановления оксидов во внешних слоях. И, наконец, все поверхности раздела должны иметь химическую совместимость друг с другом и хорошую механическую совместимость с поверхностью УУКМ.

Наилучшую совместимость по термическому расширению и наименьшие скорости окисления среди высокотемпературных керамических материалов имеют материалы на основе кремния. Поэтому большое число публикаций посвящено использованию материалов на основе кремния для долговременной защиты УУКМ. Однако верхний температурный предел их применения определен 1700...1800 °С. При более высоких температурах рассматриваются покрытия на основе более тугоплавких элементов Ti, Zr, Hf.

Ввиду образования трещин за счет напряжений, обусловленных разностью термических коэффициентов линейного расширения композита и покрытия, требуется включение в материал веществ, которые могли бы заполнять трещины и таким образом обеспечивать более надежную защиту. Все системы защиты УУКМ, успешно действующие при температурах до 1500 °С в течение длительных периодов времени, используют бор. Элементный бор и его соединения вводят в виде модификаторов в углеродные волокна или как компонент покрытия. Основными проблемами в этих системах являются чувствительность к влаге стеклообразующих боратов, длительная совместимость их с наружным покрытием и стойкость в условиях высоких температур в течение длительного времени. При температурах до 1760 °С самозалечивание обеспечивается главным образом в результате образования на поверхности SiO_2.

Высокие скорости окисления огнестойких карбидов, таких как HfC, и боридов не позволяют использовать их в качестве долговременной защиты при температурах выше 1800 °С. Поэтому более перспективными являются оксиды.

Критерием при выборе оксидных покрытий является точка плавления, давление паров и ТКЛР. Термостабильность, достаточную для долговременного использования при температурах выше 2000 °С, имеют ZrO_2 и HfO_2, при более низких температурах можно применять Al_2O_3.

Другую проблему использования оксидов составляет диффузия кислорода при высоких температурах. Высокая проницаемость кислорода делает указанные системы неэффективными для применения в качестве кислородных барьеров. Оксид кремния имеет самую низкую проницаемость кислорода и является лучшим материалом для использования в качестве барьера. В связи с этим для создания защиты композита при температурах выше 1800 °С применяют многослойные покрытия: наружный слой – жаростойкий оксид, внутренний слой – из стекловидного SiO_2. Повышение температуры использования УУКМ связано с разработкой многокомпонентных покрытий, в состав которых входят диборит гафния, диоксид гафния и иридий. Эти вещества имеют очень высокую температуру плавления:

Вещество	HfB	HfO	Ir
Температура плавления, °С	3250	2810	2454

При разработке покрытия важным параметром является его толщина. Слишком тонкие покрытия не будут достаточно надежно защищать основу от кислорода, а слишком толстые, как правило, бывают хрупкими, легко разрушаются и отслаиваются от поверхности УУКМ.

Широкое применение в деталях ГТД нашли композиты с керамической матрицей SiO. Один из наиболее известных материалов – УВ/SiC (Sepcarbinox) фирмы «SEP». Сопло из Sepcarbinox может выдержать несколько циклов работы при 1700 К в течение 300 с без системы охлаждения.

Sepcarbinox был создан с целью улучшения механических свойств и стойкости против окисления УУКМ путем замены углеродной матрицы на керамическую, состоящую из карбида кремния. При формировании матрицы SiC используется процесс химической пропитки из пара. С помощью этого процесса, применяя в качестве полуфабриката пористые волокнистые каркасы из УВ, получили армированную волокном керамику со следующими матрицами: SiC, SiC+C, TiC, TiC+C, BC, B_3N_4 и Al_2O_3. Наивысшие механические характеристики получены с матрицей из BC, а наилучшую защиту от окисления гарантировала матрица из SiC.

В качестве сырья использовали поликарбосилан и листы целлюлозной бумаги толщиной 0,26 мм. Листы бумаги погружали в раствор поликарбосилана в бензоле на 1 ч и высушивали 30 мин на воздухе. После этого полуфабрикат нагревали до 1200, 1300, 1400 °С со скоростью подъема температуры до 100 °С в час в среде азота и выдерживали при заданной температуре в течение часа. Таким образом получали листо-

вой КМ, состоящий из SiC, матрицы, армированной волокнистым наполнителем.

Японской фирмой «Норитаке» разработан новый высокопрочный композит с керамической матрицей, армированный углеродными волокнами. Материал обладает высокой ударной вязкостью, которая в 6 раз выше ударной вязкости традиционных керамических материалов и не ухудшается в интервале температур до 1200 °С. Его изготовляют методом филаментарной намотки, применяя в качестве исходного связующего суспензию из нитрида кремния или муллита. После сушки заготовку спекают при 1700 °С методом горячего прессования под давлением 35 МПа. Для получения материала с высокими характеристиками по прочности на разрыв и вязкости разрушения, содержание углеродных волокон в материале должно составлять от 30 до 45 %. Такой материал имеет вязкость разрушения 29 МПа и прочность при изгибе 690 МПа в случае использования в качестве матрицы нитрида кремния, и 18 и 610 МПа соответственно в случае использования муллита.

Для изготовления термостойких высокопрочных конструкций, например ротора газовой турбины, вручную или с помощью машины готовят из кремниевых или углеродных волокон сетчатый каркас заданной формы, несколько меньший по сравнению с конечной формой элемента. Затем методом химического газофазного осаждения поверхность каркаса покрывают керамикой, что осуществляют с помощью лазера или высокочастотного индукционного нагрева.

Композит, сохраняющий прочность до температур свыше 2000 °С, применяемый для изготовления турбинных лопаток, деталей сопла и других жаростойких изделий, получают следующим образом. Формованное изделие из непрерывного УВ и TiC или TiB, TiN и др., пропитывают смесью SiC, Si_3O, N_4, SiO_2, Si в термореактивной смоле, отверждают при температурах 20...200 °С и карбонизируют в атмосфере аргона при 1000 °С. После карбонизации материал пропитывают жидким кремнием при температуре выше 1450 °С в инертной газовой среде и подвергают термообработке до формирования КМ УВ/SiC.

Высокоплотные многоармированные УУКМ, полученные с применением пека, успешно применяют в соплах ракетных двигателей в самых теплонапряженных зонах, заменяя малопрочные графиты и тяжелые тугоплавкие сплавы на основе вольфрама и молибдена. Так, в двигателях ракет типа «Minuteman» сопловые вкладыши критического сечения выполнены в виде моноблочной конструкции из УУКМ со структурой 3*D*, что позволило при модернизации двигателей снизить массу

узла, обеспечить требуемые тяговые характеристики и повысить надежность работы сопла. В малогабаритных пороховых ракетах неохлаждаемая конструкция сопел часто выполняется из разнородных материалов. Свойства этих материалов для вкладышей критического сечения приведены в табл. 3.11, из которой следует, что комплекс характеристик УУКМ (плотность, прочность, термостойкость) обеспечивает высокую эрозионную стойкость и позволяет получить оптимальную по массе конструкцию вкладыша.

Специалисты ряда фирм считают, что УУКМ обладают особыми преимуществами при их использовании в тормозных дисках авиаколес. Первые сообщения об успешной реализации этих идей появились в 1980-х годах. На основании проработок многочисленных вариантов конструкций из различных материалов (стали, бериллия, металлокерамики и др.) для тормозов межконтинентальных самолетов фирма «Dunlop» (Англия) установила, что применение УУКМ дает выигрыш в массе узла до 450 кг. При этом срок эксплуатации узлов может достигать 2000 посадок самолета против 600 посадок со стальными дисками.

Известно использование УУКМ структуры 2*D* для изготовления кромок несущих поверхностей летательных аппаратов, бронирования отсеков танков и судов. Интересной областью применения этих материалов является металлургическая промышленность. Здесь они используются в качестве технологических форм большой износостойкости для производства тонкостенных деталей из титана. УУКМ успешно заменяют круп-

***Таблица 3.11.* Некоторые свойства материалов сопла**

Материал	Температура плавления (сублимации), °С	Плотность, кг/м^3	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность, Вт/м^2	Эрозионная стойкость
Стеклопластик (кварц)	1400	1720	110...160	0,4...0,9	Низкая
Углепластик	>700 (карбонизация)	1450	60...90	1,0...1,6	Удовлетворительная
Псевдосплав (W+Mo)	3100	1400	240	20	Высокая
Графит	3700	1650	29...28	60...120	Хорошая
Высокоплотный графит	3700	1880	34...38	80...160	Хорошая
УУКМ	3700	1800	90...110	40...70	Высокая

16 — 6928

нозернистый графит при изготовлении пресс-форм в порошковой металлургии, что повышает срок их эксплуатации. В частности, такие формы из УУКМ, предназначенные для получения деталей из кобальта, были признаны более экономичными, несмотря на высокую стоимость, из-за повышения рабочего ресурса формы более чем в 2 раза.

Все шире внедряют УУКМ в конструкцию термического оборудования. Это силовые элементы футеровки высокотемпературных печей, замена графита в электродах дуговых электропечей, а также детали для токоподводящих устройств. В качестве эксперимента проводили работы по обработке деталей поршня двигателя внутреннего сгорания. Однако относительно высокая стоимость УУКМ по сравнению с традиционными материалами сдерживает дальнейшие исследования этой проблемы.

Другой областью применения УУКМ является атомная энергетика. Из этих материалов изготавливают трубы и элементы крепления теплообменников для высокотемпературных атомных реакторов с гелиевым охлаждением.

Абсолютная инертность углерода по отношению к кислотам, щелочам и солевым растворам, а также к органическим растворителям определяет УУКМ как весьма ценный материал для химической аппаратуры и устройств, условия работы которых требуют применения материалов с высокой механической прочностью.

Проводятся работы по возможности использования УУКМ при изготовлении имплантантов в травматологии и ортопедии.

Поиски заменителя асбестовых КМ для тормозных автомобильных накладок стимулировали изучение пригодности использования с этой целью УУКМ. Испытаниями изделий на стендах была установлена эффективность УУКМ по показателям трения и износа для применения в тормозных устройствах автомобилей. Аналогичных положительных результатов можно ожидать при использовании этих материалов в токосъемниках электропоездов, троллейбусов и т. д. Несмотря на лучшие фракционные показатели УУКМ по сравнению с графитоподобными материалами, их эффективное применение будет зависеть от экономических факторов. Перечисленные выше области применения УУКМ приведены в многочисленных публикациях зарубежных авторов.

Углеродная основа УУКМ, особенности структуры и армирования материала, а также существующие технологические способы его получения позволяют широко варьировать свойства УУКМ, что значительно расширяет области его применения в будущем. Характеристики материалов, полученных по типовой технологии, приведены в табл. 3.12, где

Таблица 3.12. **Типичные эксплуатационные свойства УУКМ**

Характеристики	Отечественные УУКМ		Зарубежные аналоги			
	А	Б	Sekarb-SOO	Sekarb-SF	Aerolo r-32	Aerolo r-33
Тип каркаса	3*D*	4*D*	4*D*	4*D*	3*D*	3*D*
Плотность, г/см^3	1,91	1,91	1,87	2,0	1,93	1,85
Прочность при растяжении, МПа	113,0	110,0	–	130,0	170,0	80,0
Модуль упругости, ГПа	52,5	50,0	–	62,0	–	–
Прочность при сжатии, МПа	145,0	140,0	95,0	115,0	130,0	100,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/м · К	61,0	54,00	100,0	180,0	150,0	200,0
ТКЛР, 10^{-6} К$^{-1}$	3,4	3,0	1,5	0,5...4,0	–	–
Диаметр, мм:						
заготовки	410	–	500	500	–	–
стержней	1,2	–	1,0...1,8	–	1,6	1,2
Температура обработки, °С	–	–	3000	–	2700	1950

представленные в ней значения физических, тепловых и механических характеристик материалов отражают лишь качественную картину поведения УУКМ при нагружении. Провести точный количественный анализ сопоставимости свойств материалов затруднительно, так как каждый разработчик использует различные по свойствам и морфологии волокна, отличные по способам изготовления волокнистые каркасы, разнотипное оборудование и различные технологические схемы организации углеродной матрицы. Этими причинами обусловлен разброс отдельных показателей качества материалов с одинаковой схемой армирования, представляемых разными фирмами.

3.4. КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К керамическим материалам относятся химические соединения металлов с кислородом, углеродом, азотом, бором, кремнием и всевозможные их сочетания: Me(O_2, C, N_2, B, Si). Ионно-ковалентный тип межатомной связи определяет специфичность физических и механических характеристик керамик: высокие значения температуры плавления, модуля упругости, твердости, сопротивления ползучести; низкие значения температурного коэффициента расширения и теплопроводности;

сверхнизкий уровень вязкости разрушения, сопротивления термоудару и прочности на растяжение.

В настоящее время развиваются новые направления использования перспективных керамических материалов, в том числе высокотемпературные сверхпроводники, композиционные керамические материалы, специальные пористые материалы, а также биокерамические материалы для использования в медицине.

Конструкционная керамика в настоящее время применяется при изготовлении автомобильных двигателей различного типа. Это обусловлено рядом таких свойств, как высокое значение температуры плавления и размягчения под давлением, стойкость к воздействию абразивных и агрессивных сред при низких и высоких температурах, а также величиной теплопроводности и плотности. При изготовлении двигателей из керамики уменьшается суммарная масса изделия, расход топлива, стоимость.

Спектр современных керамических материалов специального назначения весьма широк и разнообразен как по составу, структуре, свойствам (функциям), так и по области применения. С особой интенсивностью ведутся в настоящее время работы по созданию и применению конструкционных керамических материалов, т. е. материалов, пригодных к эксплуатации при воздействии одновременно высоких температур, механических нагрузок, коррозионных сред. Это диктуется развитием в первую очередь двигателестроения. Преодоление порога температур выше 1100...1200 °С, как показали расчеты, позволяет существенно повысить КПД двигателей, обеспечить полноту сгорания топлива, снизить массу двигателя.

Многие керамические материалы на основе оксидов, нитрида и карбида кремния, сиалонов имеют достаточно высокие прочностные характеристики при этих температурах ($\sigma_{изг}$ = 100...300 МПа). Однако проблема хрупкости керамики до сих пор является главным препятствием ее использования в качестве конструкционного материала. Именно хрупкость, связанная с кристаллическим строением керамики, приводит к низкой вязкости разрушения, низкой стойкости к термоударам и низкой надежности.

Керамико-металлические композиционные материалы – керметы. Первые работы по преодолению хрупкости керамики были направлены на создание специальных композиций керамики с металлами, так называемых керметов. Первые исследования были направлены на создание керметов для изготовления режущего инструмента с использованием бескислородных соединений. В качестве керамики использовали бескислородные соединения: карбиды, бориды, нитриды и др. В твердых сплавах карбид вольфрама–кобальт (ВК-4, ВК-6, ВК-8 и др.) удалось получить высокие значения прочности и вязкости разрушения даже при небольших содержаниях металла. Тем не менее использовать эти керметы в качестве конструкционного материала невозможно из-за низкой стойкости к окислению при температурах выше 800...1000 °С. Поэтому усилия исследователей были сосредоточены на керметах оксид–металл [20].

Одним из эффективных способов повышения вязкости разрушения керамик является формирование различных гетерогенных структур, способствующих отклонению траектории трещины, ее разветвлению и как следствие повышению диссипации энергии при разрушении. Выполненные в МАТИ исследования показали, что такой эффект может быть достигнут в керамических материалах со слоистой структурой, способствующей разветвлению трещины. Исследовали материалы со структурными ячейками (гранулами):

– из чередующихся слоев мелкокристаллического Al_2O_3 с размерами кристаллов 1...2 мкм (тип материала 1);

– из чередующихся слоев мелкокристаллического Al_2O_3 и технического глинозема, состоящего из пористых сферолитов (тип материала 2);

– из чередующихся слоев мелкокристаллического Al_2O_3 и полых корундовых микросфер диаметром 20...100 мкм (тип материала 3);

– из чередующихся слоев мелкокристаллического Al_2O_3 и металлического хрома (тип материала 4).

При этом для материалов типов 2, 3 наблюдается распространение трещины по пористым слоям из сферолитов и полых микросфер соответственно. Диссипация энергии распространяющейся трещины в материале типа 3 достигалась за счет раскрытия полых микросфер в слоях. Для материалов типов 3, 4 характерно пересечение трещиной слоев внутри ячеек с образованием ступенек. Для материала типа 2 была зафиксирована локализация трещины на межслойной границе. Максимальные значения параметров K_{1c} и удельной работы разрушения γ_f (табл. 3.13) свойственны керметным материалам типов 4, 5. Однако при одинаковом содержании металлического хрома в обоих материалах величина γ_f в слоистом материале в 2,5 раза превышает ту же характеристику мелкокристаллического материала.

В результате исследований установлено, что для оксида алюминия со слоистой структурой достигнуты максимальные величины параметров трещиностойкости K_{1c} и γ_f, равные 4,0 МПа·м$^{1/2}$ и 250 Дж/м^2 соответственно. Для кермета Al_2O_3–Cr со слоистой структурой эти параметры

Таблица 3.13. **Параметры трещиностойкости материалов**

Тип материала	Открытая пористость, %	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	γ_f, Дж/м^2
1	2	4,0	250
2	12	2,4	100
3	15	2,6	250
4	5	6,0	1000

составили 6,0 МПа·м$^{1/2}$ и 1000 Дж/м^2 соответственно (табл. 3.13). Разрушение слоистых материалов имеет дискретный характер и сопровождается ветвлением трещины по межслойным границам и по границам слоистых ячеек. Кинетической особенностью разрушения слоистого материала является наличие стадий ускорения и торможения трещины в результате изменения ее ориентации по отношению к направлению действия максимальных растягивающих напряжений. Пластичность керметов со слоистой структурой существенно превосходит свойства керметов с традиционной дисперсной структурой, так как при испытании на сжатие получены значения предельной деформации 1,6 и 8 % для керметов Al_2O_3–Cr с дисперсной и слоистой структурами соответственно.

Представляют интерес новые методы получения керметов, такие как объемное восстановление для несгораемых анодов Cu_2O–Cu в процессах высокотемпературного электролиза (в частности, алюминия) [21].

В настоящее время в установках для плавки никеля, титана, циркония и др. металлов используются тигли из диоксида циркония. Модифицирование диоксида циркония металлами (Ti, Zr, W, Mo, Cr, V, Ni) позволяет повысить термостойкость и снять напряжения при термоударах за счет металлической прослойки. Тигли из ZrO_2, модифицированного титаном, рекомендованы для плавки титана. Разработан пористый кермет Al_2O_3–Al, получаемый путем гидротермального окисления (ГТО) порошкообразного алюминия в замкнутом объеме пресс-формы. Изучено формирование пористой структуры керметов в зависимости от условий их синтеза.

Существуют два наиболее эффективных направления поиска прочных, «вязких» керамических материалов без металлических включений:

1) создание трансформационно-упрочненной керамики с дисперсными включениями метастабильной керамической фазы, в результате мартенситного превращения которой повышается прочность и вязкость керамики;

2) создание композитов керамическая матрица–керамическое волокно.

Трансформационно-упрочненные керамические материалы. Возможность упрочнения керамики путем формирования в ее структуре дефектов в виде включений, находящихся в метастабильном напряженном состоянии, была показана на керамике из оксида циркония. Эффект трансформационного упрочнения керамики из диоксида циркония можно использовать для повышения вязкости других типов конструкционных керамических материалов, вводя порошки частично стабилизированного ZrO_2, подбирая режимы спекания и изучая взаимодействие фаз.

Диоксид циркония существует в трех полиморфных модификациях – моноклинной (М), тетрагональной (Т) и кубической (К):

$$\underset{(\text{М})}{ZrO_2} \underset{1000\,^\circ C}{\overset{1200\,^\circ C}{\Leftrightarrow}} \underset{(\text{Т})}{ZrO_2} \underset{2300\,^\circ C}{\overset{2300\,^\circ C}{\Leftrightarrow}} \underset{(\text{К})}{ZrO_2}$$

Моноклинная низкотемпературная модификация при нагреве до температуры ~1200 °С переходит в тетрагональную форму. Этот переход сопровождается объемным сжатием на 4...5 %. При охлаждении до температуры ниже 1000 °С происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а также соответственное увеличение объема и снижение плотности.

Моноклинная модификация ZrO_2 имеет параметры решетки: a = 0,517 нм, b = 0,526 нм, c = 0,530 нм, β = 80°8' и плотность 5,56 г/см^3. *Тетрагональная модификация* ZrO_2 относится к структурному типу флюорита с параметрами решетки: a = 0,5074 нм, c = 0,5160 нм, плотность 6,10 г/см^3. *Кубическая модификация* ZrO_2 образуется при 2300 °С без заметных объемных изменений и является обратимой формой.

Для достижения высокой прочности и особенно трещиностойкости керамических материалов используют эффекты, связанные с полиморфным превращением диоксида циркония из метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную. Такое превращение инициируется внешними механическими нагрузками и приводит к необратимым затратам работы при деформировании и разрушении материала (рис. 3.13). В системах с дисперсными частицами диоксида циркония получены уникальные материалы, имеющие прочность при изгибе выше 1500 МПа (рис. 3.14) и трещиностойкость K_{Ic} более 30 МПа·м$^{1/2}$ [22]. Они обладают также повышенной устойчивостью к медленному росту трещины и термостойкостью.

Многими экспериментами доказано, что М→Т-превращение ZrO_2 является бездиффузионным (мартенситным). Исключение составляют

твердые растворы в системе ZrO_2-HfO_3, полиморфное превращение в которых при высоких температурах протекает с участием диффузии.

По микроструктурному признаку различают три типа керамических материалов, трансформационно-упрочненных диоксидом циркония [22]:

– частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), содержащий выделения тетрагональной модификации ZrO_2 (T-ZrO_2) в матрице из кубического ZrO_2;

– материалы, содержащие диоксид циркония в отличающейся по составу керамической матрице, например в Al_2O_3, Si_3N_4, ZnO, SiC;

– поликристаллический тетрагональный диоксид циркония (ЦТП) с ультрадисперсной структурой.

Эффект трансформационного упрочнения был впервые получен для ZrO_2, частично стабилизированных оксидом кальция. Стабилизация ZrO_2 достигается преобразованием тетрагональной решетки в устойчивую

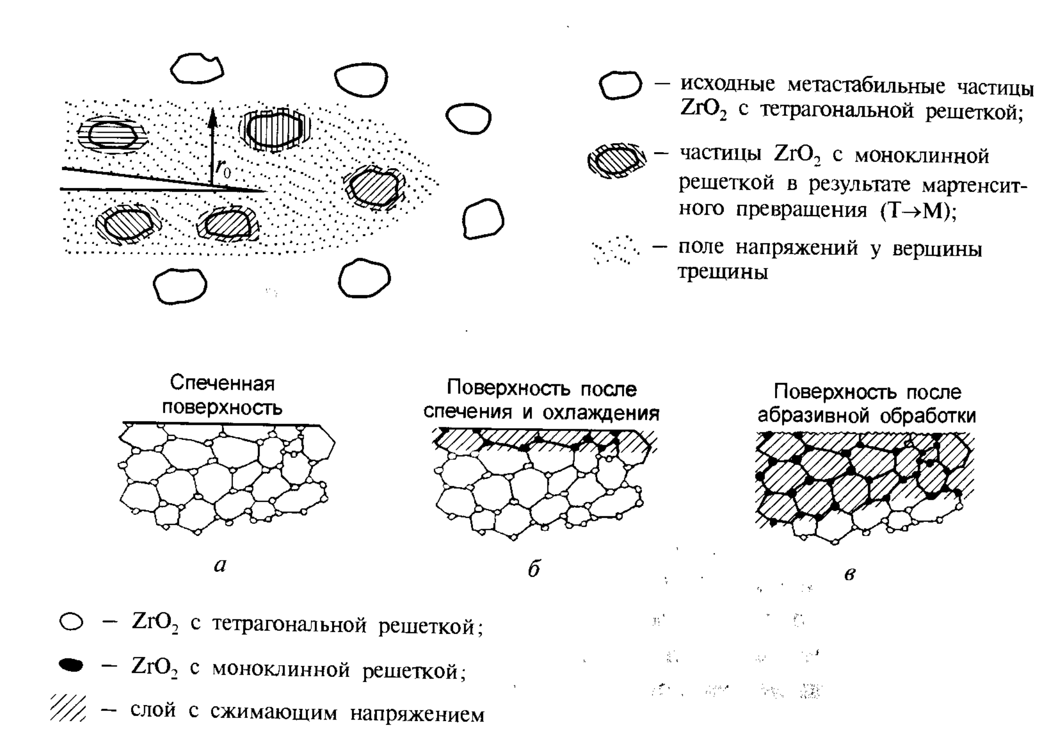


Рис. 3.13. Схема пластифицирования, вызванного мартенситным превращением: поле напряжений, вызванное превращением метастабильных частиц ZrO_2, препятствует распространению трещин (верхний рисунок); формирование на поверхности зоны сжимающих напряжений, повышающих сопротивление износу (нижний рисунок)

при всех температурах кубическую и сопровождается образованием твердых растворов (типа замещения) некоторых оксидов-стабилизаторов с ZrO_2. Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образует ряд оксидов CaO, MgO и Y_2O_3, ионные радиусы которых равны (нм): Ca^{2+} – 0,106; Mg^{2+} – 0,078; Zr^{4+} – 0,087; Y^{3+} – 0,016.

В системе ZrO_2–CaO образуется одно бинарное соединение – цирконат кальция $CaO \cdot ZrO_2$, плавящееся при 2330 °C. Это соединение имеет важное значение в технологии производства изделий из ZrO_2. В системе ZrO_2–MgO образуются твердые растворы (до 40% MgO) с кубической решеткой, у которых отсутствуют полиморфные превращения. Кроме катионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, стабилизирующее действие на решетку ZrO_2 оказывают катионы Th^{4+} (r = 0,095 нм), Ce^{4+} (r = 0,102 нм) и др.

Стабилизированный диоксид циркония, представляющий собой твердый раствор стабилизирующего оксида (CaO, MgO и др.) в ZrO_2 и имеющий кристаллическую решетку кубической формы, обычно называют кубическим ZrO_2. Однако не надо забывать, что это не чистый диоксид циркония.

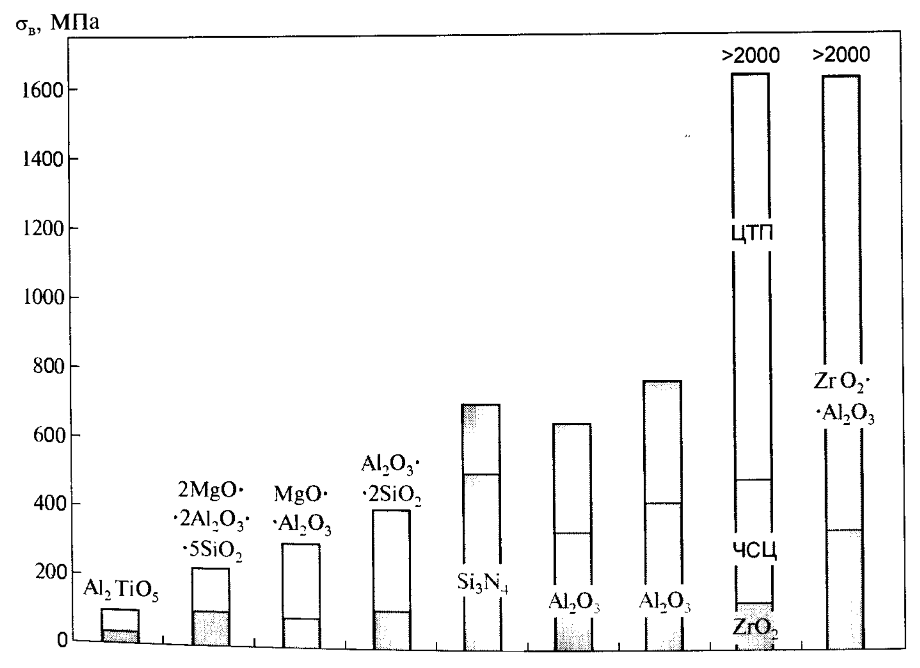


Рис. 3.14. Прочность различных керамических материалов, упрочненных частицами ZrO_2 (▭ и ▭ поля) и без упрочнения (▭)

Практически для стабилизации ZrO_2 применяют CaO, MgO, Y_2O_3, однако допустимо вводить соответствующий катион через соли ($CaCO_3$, $CaCl_2$ и др.).

Наибольшее значение для практического использования имеют ЧСЦ-материалы, содержащие 8...9 % (мол.) MgO. ЧСЦ-керамику получают спеканием при температурах, соответствующих однофазной области существования кубической модификации твердого раствора на основе ZrO_2. Скорость охлаждения от температуры спекания оказывает решающее влияние на свойства керамики. Скорость охлаждения должна быть такой, чтобы происходило равномерное выделение частиц Т-ZrO_2 в пределах крупных (30...60 мкм) зерен кубической фазы К-ZrO_2.

Если скорость охлаждения недостаточно велика и происходит укрупнение частиц Т-ZrO_2, то это приводит к их превращению в моноклинную модификацию (М-ZrO_2), поскольку существует критический размер выделений Т-ZrO_2, которые могут сохраняться в кубическом твердом растворе, не претерпевая фазового превращения в моноклинную модификацию.

Температура M_s мартенситного превращения Т→М зависит от размера частиц Т-ZrO_2. Для того чтобы M_s соответствовала комнатной температуре, диаметр частиц Т-ZrO_2 должен быть не больше 0,2 мкм. Реально указанное достигается резким переохлаждением керамики до субэвтектоидных температур. В этом случае кристаллизация Т-ZrO_2 происходит по классическому механизму, включающему процессы гомогенной нуклеации, в то время как при медленном охлаждении происходит гетерогенная нуклеация и выделение по границам зерен.

На механические свойства ЧСЦ-керамики можно влиять посредством термической обработки в субэвтектоидной области или так называемого субэвтектоидного старения. В частности, керамику, содержащую 8,4 % (мол.) CaO, рекомендуется после спекания при 1800 °С и быстрого охлаждения подвергать повторной термообработке при 1300 °С. Термообработка приводит к изменению размера выделений Т-ZrO_2, а также к образованию дополнительных продуктов эвтектоидного распада. Изменяя таким образом размер частиц Т-ZrO_2, можно влиять на эффективность упрочнения. Размер выделений Т-ZrO_2 100 нм соответствует потерям когерентности их связи с кубической матрицей, температуре M_s, пониженной до величины, примерно равной комнатной температуре, и оптимальным механическим свойствам ЧСЦ-керамики.

Кинетика роста выделений Т-ZrO_2 и, следовательно, условия субэвтектоидной термообработки зависят от концентрации стабилизирующей

добавки. В системе ZrO_2–CaO, например, при содержании 4 % (масс.) CaO оптимальное время старения при температуре 1300 °С составляет около 60 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки приводит к «перестариванию» керамики и снижению уровня механических свойств. С увеличением концентрации CaO в последовательности 3,3; 3,6; 4,0; 4,5 % (масс.) оптимальная продолжительность старения повышается от ~ 17 до 120 ч. Но при этом величина достигаемого эффекта упрочнения имеет тенденцию к снижению.

В системе ZrO_2–MgO ситуация более сложная. После спекания керамику подвергают быстрому охлаждению (скорость ~ 500 °С/ч), в результате чего происходит образование тонких выделений Т-ZrO_2 эллипсоидной формы с размером по большой оси 30...60 нм. Значение M_s для таких выделений всегда ниже комнатной температуры, так что для достижения эффекта упрочнения необходима дополнительная термообработка. Проведенная по оптимальным режимам, такая термообработка должна приводить к укрупнению выделений Т-ZrO_2 до размера ~ 180 нм.

В структуре ЧСЦ в системе ZrO_2–MgO наряду с первичными тонкодисперсными частицами Т-ZrO_2 имеются и грубодисперсные неравномерно расположенные, а также вторичные тонкодисперсные, расположенные в теле зерна частицы Т-ZrO_2, выделяющиеся в процессе непрерывного охлаждения. Крупные частицы не влияют на прочность ЧСЦ, но способствуют повышению трещиностойкости, участвуя в процессах изменения траектории трещины и образования мостиков связи (перекрытия трещины). Термообработкой на субэвтектоидное старение ЧСЦ в системе ZrO_2–MgO получают материалы, имеющие одно из самых высоких значений трещиностойкости K_{Ic} для известных керамических материалов. Такую термообработку проводят при температуре около 1100 °С. В процессе старения происходят структурные превращения: частичный распад матричной фазы К-ZrO_2 кубической модификации в области границ зерен и пор; формирование выделений упорядоченной фазы $Mg_2Zr_5O_{12}$ (δ-фазы) по границам К-ZrO_2/Т-ZrO_2; дополнительное выделение очень тонкодисперсных частиц Т-ZrO_2; частичное превращение Т-ZrO_2→М-ZrO_2 при охлаждении. За последний процесс ответственны искажения решетки на границах раздела, возникающие в результате выделения частиц δ-фазы.

Другой, наиболее подробно изученной системой для получения высокопрочной ЧСЦ-керамики является система ZrO_2–Y_2O_3. Содержание стабилизирующей добавки в Y-ЧСЦ составляет 3...6 % (мол.). Термообработка для гомогенизации и обжиг обычно проводятся при температу-

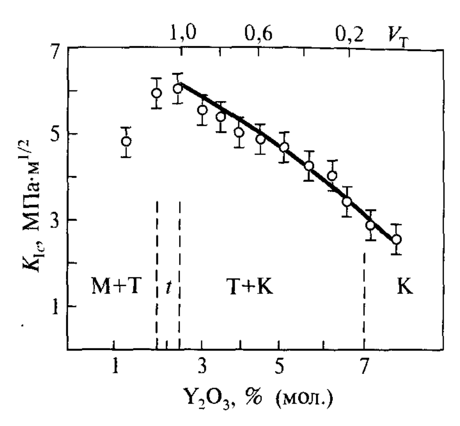


Рис. 3.15. Влияние содержания Y_2O_3 и соответствующего изменения объемной доли T-ZrO_2 (V_T) на вязкость разрушения керамики ZrO_2–Y_2O_3

рах 1700 °С и выше. В результате спеченный Y-ЧСЦ имеет структуру с размером зерна 50...70 мкм, в котором присутствуют выделения двух тетрагональных фаз T-ZrO_2 и T'-ZrO_2, кристаллизующихся согласно диаграмме фазового равновесия. T'-ZrO_2 с высоким содержанием стабилизирующей добавки может разлагаться с выделением стабильной кубической и метастабильной T-ZrO_2 фаз.

На рис. 3.15 приведена зависимость K_{Ic} и объемной доли $V_т$ тетрагональной фазы от содержания Y_2O_3 в керамике ZrO_2–Y_2O_3, полученной спеканием при 1650 °С смеси субмикронных порошков ZrO_2 и нитрата иттрия. Как видно, максимальное увеличение K_{Ic} достигается в однофазных материалах со структурой тетрагонального твердого раствора. Поэтому, несмотря на первоначально большой интерес к Y-ЧСЦ, основное развитие получили работы в области создания материалов Y-ЦТП, обладающих сверхвысокими значениями прочности (выше 1500 МПа).

Другой основной тип трансформационно-упрочненных материалов представляют собой керамические материалы, в которых распределены дисперсные частицы T-ZrO_2. Первые исследования в этом направлении были предприняты Клауссеном с сотр. на системе Al_2O_3–T-ZrO_2, продемонстрировавшие изменение температуры M_s для частиц T-ZrO_2, находящихся в алюмооксидной матрице, в зависимости от размера этих частиц. Материалы в системе Al_2O_3–T-ZrO_2 характеризуются сочетанием высоких значений прочности (600...1200 МПа) и трещиностойкости (до 12 МПа·м$^{1/2}$).

По микроструктуре все материалы в системе Al_2O_3–ZrO_2 могут быть подразделены на несколько типов: с дисперсными частицами нестабилизированного ZrO_2; с дисперсными частицами ЧСЦ; с агломерированными частицами ЧСЦ.

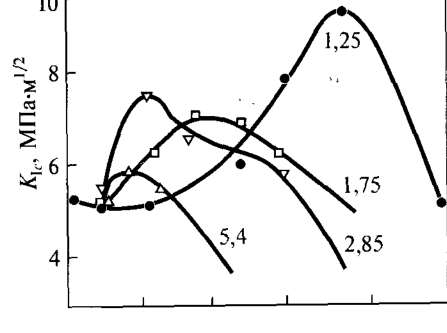
На рис. 3.16, *а* показана зависимость трещиностойкости K_{Ic} и прочности $\sigma_в$ при изгибе материалов на основе Al_2O_3 от объемного содержания дисперсных частиц ZrO_2. Немонотонность изменения K_{Ic} при одновременном непрерывном снижении прочности материала объясняют тем,

что основным механизмом диссипации энергии является микрорастрескивание, инициируемое превращением T-ZrO_2→M-ZrO_2. Исходя из этого, было сделано предположение, что для достижения максимального эффекта повышения K_{Ic} необходимо, чтобы дисперсные частицы T-ZrO_2 имели размер больше некоторого критического размера R_c, который определяется из условия образования микротрещины около включения:

$$R_c = 15K_{Ic}^2/\rho_0^2,$$

где ρ_0 – гидростатическое давление на границе раздела частица/матрица, обусловленное T→M-превращением.

Для систем с нестабилизированным диоксидом циркония экспериментально установлено, что критический размер R_c частиц T-ZrO_2, при котором инициируется микрорастрескивание Al_2O_3-матрицы, зависит от термической предыстории материала и от содержания вводимого в композит ZrO_2. От этих же факторов зависит и размер образующихся микротрещин. Если объемное содержание частиц ZrO_2 определенного размера меньше критического, образующиеся микротрещины являются стабильными и их коалесценция не происходит. При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 расстояние между микротрещинами уменьшается и происходит их спонтанная коалесценция, приводящая к резкому снижению прочности. Трещиностойкость материала при этом не снижается. Критическое содержание частиц ZrO_2 возрастает с уменьшением их размера (рис. 3.16, *б*). Al_2O_3-керамика, содержащая дисперсные частицы нестабилизированного ZrO_2, проявляет при разрушении возрастающие *R*-кривые, обусловленные образованием и развитием зоны микрорастрескивания у вершины магистральной трещины.



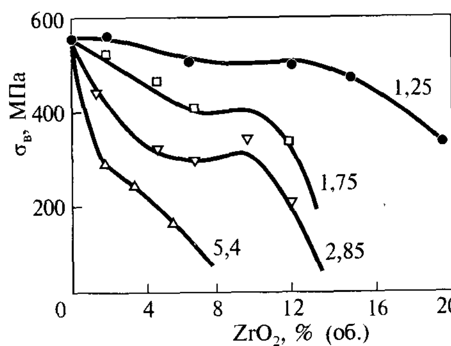


Рис. 3.16. Зависимость прочности $\sigma_в$ и трещиностойкости K_{Ic} керамики Al_2O_3–ZrO_2 от объемного содержания частиц ZrO_2, мкм:
1 – 1,25; *2* – 1,75; *3* – 2,85; *4* – 5,4

Температура мартенситного Т→М-превращения в ZrO_2 может быть понижена до уровня комнатной температуры за счет формирования ультрадисперсной структуры. Такие материалы, практически полностью состоящие из Т-ZrO_2 (ЦТП), обладают уникально высокими прочностными характеристиками. В качестве стабилизаторов в этих материалах используют добавки Y_2O_3 (Y-ЦТП) или CeO_2 (Се-ЦТП). Одной из основных проблем при их изготовлении является ингибирование роста зерна при спекании или горячем прессовании, чтобы предотвратить Т→М-превращение при охлаждении. Для этой цели в ЦТП вводят добавки, такие, как Al_2O_3 и SiO_2, распределяющиеся по границам зерен и замедляющие их рост.

Дальнейшее повышение прочности Y-ЦТП до уровня 2000...2400 МПа (при уровне трещиностойкости 3,5...6 МПа·м$^{1/2}$) достигается введением в Y-ЦТП 5...30 % (мол.) Al_2O_3. Однако введение Al_2O_3 не устраняет проблему деградации прочности в результате старения при температурах ~ 300 °С во влажной атмосфере. Более того, в этой области температур материалы Y-ЦТП–Al_2O_3 наиболее чувствительны к замедленному разрушению при статической усталости. Микрорентгеноструктурным анализом подтверждено, что причиной указанного является Т→М-превращение, наиболее интенсивно происходящее при 300...350 °С.

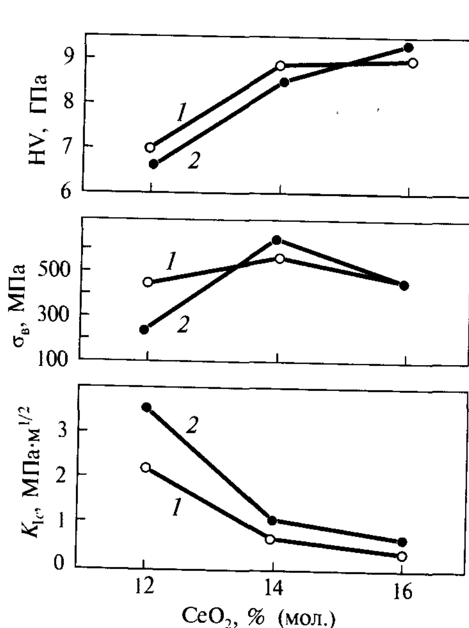


Рис. 3.17. Зависимость механических свойств Се-ЦТП от содержания CeO_2 (размер зерна, мкм: *1* – 0,5; *2* – 1)

Стабилизация тетрагональной модификации ZrO_2 диоксидом церия достигается в интервале концентраций 12...20 % (мол.) CeO_2. Преимуществом материала Се-ЦТП по сравнению с материалами Y-ЦТП является значительно более высокая стабильность первых. На рис. 3.17 приведена зависимость механических свойств Се-ЦТП от содержания CeO_2.

В заключение можно отметить, что трансформационно-упрочненные материалы особенно перспективны для эксплуатации в области относительно невысоких температур, но при больших нагрузках, чем

конструкционная керамика, на основе SiC и Si_3N_4. Дальнейшего повышения предельных рабочих температур можно ожидать, если в материалах рассмотренного класса повысить температуру M_s, что возможно, в частности, при замене ZrO_2 на твердые растворы в системе ZrO_2–HfO_2, а также использования других тугоплавких сплавов (табл. 3.14).

В табл. 3.15 приведены свойства трансформационно-упрочненной керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония.

Волокнистые керамические композиционные материалы. Наиболее эффективным способом повышения трещиностойкости керамики является ее армирование. Известны данные о повышении уровня трещиностойкости K_{Ic} керамических композитов, например, материала в системе SiC–C французской фирмы «SEP» Sepcarbonix до 30 МПа·м$^{1/2}$, т. е. до уровня ряда промышленных алюминиевых сплавов и чугуна. Армирование имеет ряд преимуществ и по сравнению с эффектами, достигаемыми в трансформационно-упрочненных керамических материалах, поскольку эффект армирования реализуется в широком диапазоне температур.

Общий вид деформационных кривых для металлов, хрупкой керамики и керамики, упрочненной волокном, представлен на рис. 3.18.

В табл. 3.16 приведены свойства композиционных материалов, упрочненных керамическими волокнами [23].

Создание композитов керамическая матрица–керамическое волокно сдерживается отсутствием производительных методов получения длинномерных керамических волокон, обладающих высокими значениями прочности. Это монокристальные или поликристаллические беспористые волокна. Особый интерес представляют композиты керамическая оксидная матрица–керамическое оксидное волокно с точки зрения использования их в ГТД при температурах выше 1500 °С в окислительной среде.

В монографии В. Л. Балкевича «Техническая керамика», 1984 г., дан подробный анализ методов синтеза керамических волокон. В настоящее время в МАТИ созданы методы получения волокон быстрой закалкой из

Таблица 3.14. Свойства керамики на основе чистых оксидов

Оксиды	$T_{пл}$, °С	γ, г/см^3	КТР, 10^{-6} К$^{-1}$	λ, Вт/м·К	ρ, Ом·см
Al_2O	2050	3,98	~ 8	25...30	$10^{14}...10^{15}$
MgO	2800	3,58	13,4	~ 25	$10^{12}...10^{13}$
BeO	2570	3,2	~ 9...10	220...250	$10^{12}...10^{13}$
Y_2O_3	2400	5,06	7,2	8,5...10	$10^{12}...10^{13}$
ZrO_2	2700	6,1	8...10	1,9...2,4	$10^{12}...10^{13}$

Таблица 3.15. Свойства трансформационно-упрочненной керамики на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния

Свойство	Температура, K	Фирменное обозначение материала			
		MS*	TS*	ZIRCON, L*	ZIRCON, H*
Плотность ρ, кг/м^3	290	5750	5700	5500	
Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	290	1850	1800	1900	
	970	–	1750	–	–
Прочность при изгибе $\sigma_и$, МПа	290	690	600	410	240
	1090	370	350	–	–
Критический коэффициент интенсивности напряжений, трещиностойкость K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	290	9	8...15	11	7
	720	6,5	6,0	–	–
	1100	5		–	–
	290	21,5	21,0	–	–
	1100	8,3		–	
Модуль Юнга E, ГПа	290	205		200	
	950	–	–	1800	
Коэффициент Пуассона ν	290	0,23		–	–
Твердость по Виккерсу HV, ГПа	290	112	102	110	105
	950	–	–	5,0	
Твердость по Роквеллу HRC	290	–	–	50	
Термостойкость ΔT	–	300	500	–	–
Термический коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	300...800	10,1	8,9	5,5	2,2
Теплопроводность λ, Вт/(м·K)	290	1,8	2,2	2,0	
Коэффициент трения по стали	950	0,17		–	–
Теплоемкость C_p, Дж/(моль·K)	–	50,8		–	–
Удельное электросопротивление R, Ом·м	290	29000	–	10^{13}	10^{11}

*MS – максимально прочный, TS – максимально термостойкий, L – максимально прочный, H – максимально термостойкий.

расплава (ВЗР), разработаны теоретические основы метода ВЗР [20, 24]. Многообещающим может быть способ получения длинномерных сапфировых волокон методом внутренней кристаллизации, разработанный С. Г. Милейко с сотр. [25].

Таблица 3.16. Свойства композиционных материалов с керамической матрицей, упрочненных керамическими волокнами

Материал матрицы	Армирующий компонент	Метод получения	Предел прочности, МПа	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$	Рабочая температура, °C
Al_2O_3	Без армирования	ГИП	500	4	1400
ZrO_2(PSZ)	»	ГИП	600...800	6...8	1600
Al_2O_3–ZrO_2	»	ГИП	300...800	8...10	1400
Al_2O_3–ZrO_2	C–SiC (40 %)	ГИП	700...1080	6,5...13,2	1650
Al_2O_3	C–SiC (40 %)	ГИП	500...650	10	1400
Муллит	C–SiC (40 %)	ГИП	180	7	1350
Al_2O_3	Nicalon	ХПП*	497	9,5	1300
Al_2O_3–TiO_2	Муллит (50 %)	ГИП	370...400	–	1250
Al_2O_3–SiO_2	Стекловолокно	ГИП	700...1000	10...20	1000
SiO_2	SiC	ГИП	190	6,5	1000
LAS	SiC (46 %)	ГИП	410	–	600
Кордиерит	SiC	ГИП	260	4	1200
SiC	Без армирования	ГИП	250	4	1000
SiC	Муллит (30 %)	ГИП	350	6,5	1100
SiC	SiC	ХПП*	250...450	10	1100...1300
SiC	Al_2O_3 (35 %)	ГИП	310	7,1	1250
Si_3N_4	Без армирования	ГИП	450...600	5	1200
Si_3N_4	SiC (35 %)	ГИП	600...1200	9...11	1200...1400
Si_3N_4	SiC (20 %)	ХПП*	800...1050	12,5	1250...1350
Si_3N_4	Al_2O_3–MgO (25 %)	ХПП*	740	6...9	1300...1400

*ХПП – химическая пропитка полимерами.

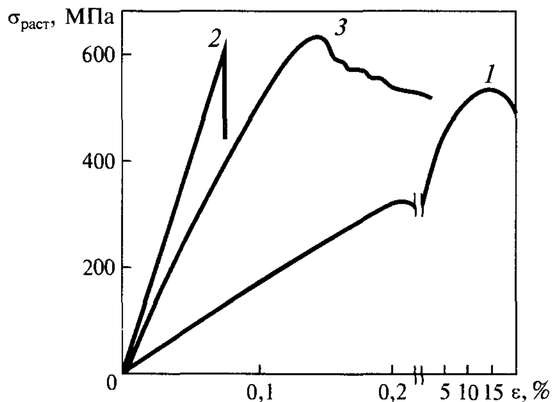


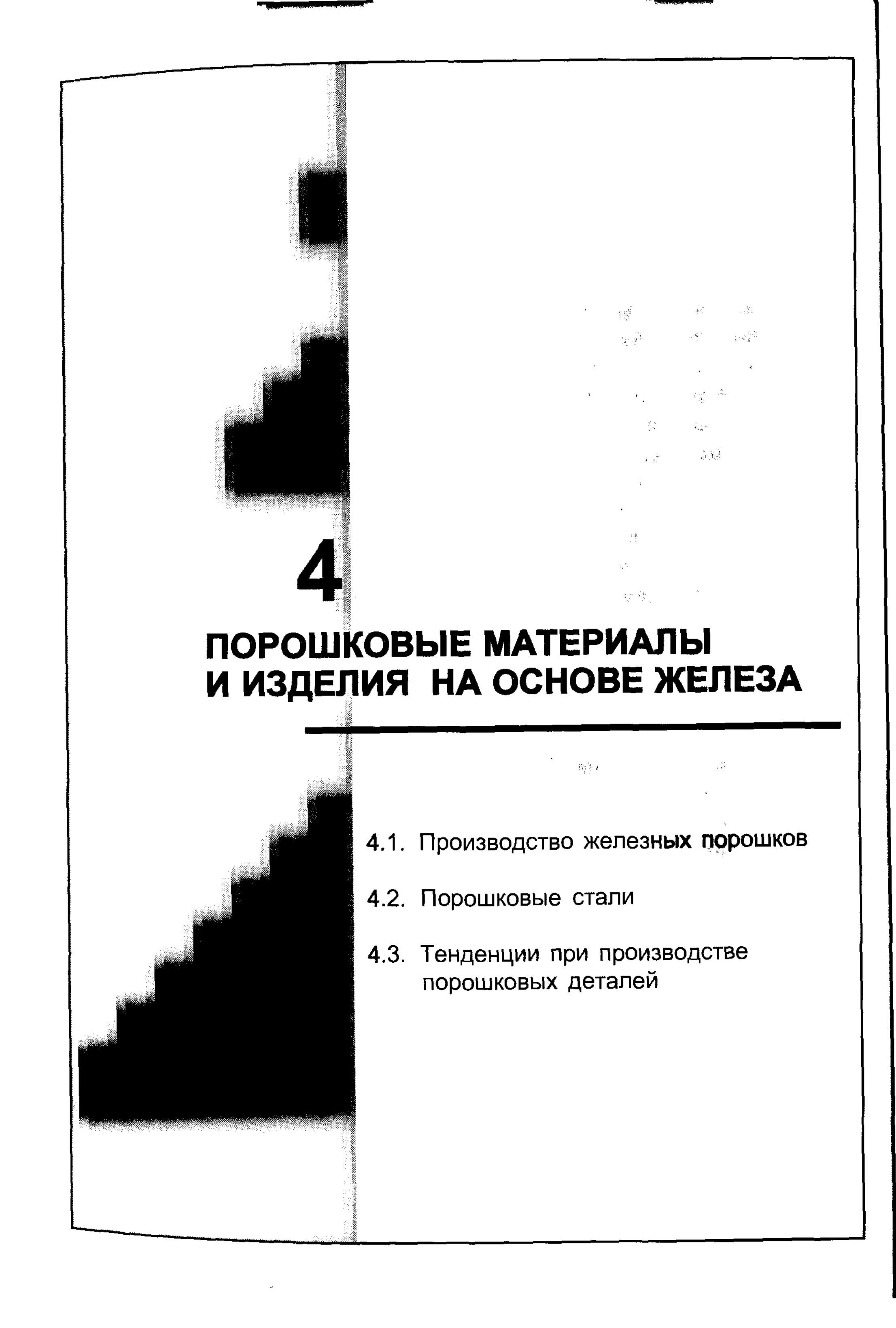
Рис. 3.18. Деформационные кривые для металлов (*1*), хрупкой керамики (*2*) и керамики, упрочненной волокном (*3*)

17 – 6928

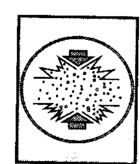
Сотрудниками МАТИ совместно с ИФТТ получены КМ из керамических Al_2O_3-пленок с уложенными на них волокнами, которые консолидировались прокаткой и горячим прессованием.

Основные направления получения композиционных керамических материалов, сочетающих в себе высокие прочность и вязкость разрушения, связаны с изготовлением специальных ультрадисперсных керамических порошков (размер частиц менее 1 мкм), в том числе композиционных с высокими требованиями по химической чистоте, разработкой способов их формирования и спекания для снижения процесса агломерации в этих порошках и изменения кинетики роста зерен при рекристаллизации [26].

Это важно и для новой области применения керамики в качестве биоинертного конструкционного материала, работающего в парах трения тазобедренных, коленно-суставных и других протезов. Кроме биоинертности, к таким материалам предъявляются жесткие требования по химической чистоте, прочности (500...1000 МПа), надежности, шероховатости поверхности (0,2...0,8 мкм). Научные результаты, полученные на кафедре МиТОМ в МАТИ, могут быть использованы при разработке таких материалов.



4 ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА



В создании материалов различного назначения важное место занимает порошковая технология, позволяющая целенаправленно конструировать структуру и свойства материалов и производить изделия с минимальным отходом материалов.

Порошковая технология – широкий термин, включающий порошковую металлургию, т. е. все материалы и изделия, получаемые из порошков.

Сущность метода порошковой металлургии заключается в применении в качестве исходного сырья порошков металлов, которые прессуют или формуют в изделия заданных размеров, а затем подвергают термической обработке (спеканию) при температуре ниже температуры плавления основного компонента. В условиях массового производства этот метод отличается высокой производительностью и экономичностью, так как дает возможность получать изделия высокой размерной точности, что позволяет сократить расход металла и повысить производительность труда.

Материальные памятники, характеризующие этапы развития человеческого общества, свидетельствуют о том, что порошки золота, меди и бронзы применялись людьми во все известные нам времена. Керамика, живопись, украшения, цветные стекла, раскрашивание лица являются объективными свидетельствами использования порошков в деятельности человека порядка 8000–10000 лет.

Колыбелью древней металлургии цветных металлов и железа считают Ближний Восток, отсюда через Кавказ технология обработки железа и изделий из него проникла в Европу и на восток Азии до Индии.

Первые сведения о производстве железа датируются 3000 г. до н. э. (Чегер-Безер, Ирак), а найденные археологами железные мечи относят к 2700 г. до н. э.

В гробнице египетского фараона Тутанхамона, жившего в XIV в. до н. э., лежали амулет из железа и кованые кинжалы, украшенные порошковым золотом. В Дели возле мечети Кувват-уль-Ислам возвышается колонна высотой 7,3 м и массой около 6,5 т, изготовленная примерно в 415 г. н. э. из частиц губчатого железа.

Итак, некоторые приемы порошковой технологии известны человечеству несколько тысячелетий! Тогда почему же порошковая металлургия не стала основным методом производства металлов и сплавов? Дело в том, что уже в V в. до н. э. древние греки научились плавить науглероженное железо и разливать его из печи в изложницы. И дальнейший процесс получения металлов и сплавов пошел по пути использования плавки.

В 1825 г. русский инженер и ученый П. Г. Соболевский при участии химика В. В. Любарского из очищенной губчатой платины получил плотные, компактные платиновые заготовки путем прессования, нагрева и повторного прессования.

21 марта 1827 г. Соболевский доложил о своей работе на торжественном собрании Ученого комитета по горной и соляной части, при этом продемонстрировал чаши, проволоку, тигли, медали, полученные новым методом. В том же году в «Горном журнале» он опубликовал работу «Об очищении и обработке сырой платины».

Присутствовавший на демонстрации опытов профессор Н. П. Щеглов так описывает свои впечатления: «Недаром говорит пословица, что великие открытия оканчиваются большей частью великою простотою. Все почти европейские знаменитые химики в течение 70 лет старались найти простейший способ отделять чистую платину от сопровождающих ее в природе других минералов и приводить в ковкое и плотное состояние, но доселе усилия их были безуспешны. Слава и честь гг. Соболевскому и Любарскому. Они нашли наконец такой способ, при котором кроме горна, винтового пресса и ничтожного количества углей ничего не нужно и которым в час получается большой кусок платины, совершенно готовый на изделия и совершенно чистый, тогда как очищаемая иностранцами платина всегда имеет остаток мышьяка, ныне обыкновенно при обработке ее употребляемого». Описав подробно сам способ, профессор Щеглов добавляет: «Многие, может, скажут, что это слишком просто, но я опять говорю, что знаменитые химики Европы 70 лет искали простоты сей безуспешно».

Открытие Соболевского положило начало новой отрасли техники – порошковой металлургии, методу, при помощи которого в наши дни изготавливают широчайший ассортимент порошковых и композиционных материалов.

Современный этап развития порошковой металлургии характеризуется совершенствованием существующих и разработкой новых технологических процессов и созданием новых материалов. Дальнейшее развитие порошковой металлургии уже в скором будущем позволит получать материалы и изделия практически с любыми заданными свойствами, а также решить проблему безотходности или малоотходности технологических процессов получения материалов, деталей, агрегатов, что сэкономит миллионы рублей и поможет решить многие проблемы охраны окружающей среды.

Важнейшее место в порошковой металлургии занимают материалы на основе железа.

Основными экономическими показателями развития порошковой металлургии являются объем производимых порошков, предназначенных для производства изделий методами порошковой металлургии, объем производства изделий из спеченных порошков и стоимость произведенной продукции. Эффективность замены традиционного способа изготовления деталей на порошковый непосредственно определяется уровнем технологических приемов, обеспечивающих высокие физико-механические и другие потребительские свойства изделий, что, в свою очередь, определяется новыми научными разработками.

Перспективы расширения областей применения порошковых изделий на железной основе связаны с использованием легированных и нанокристаллических порошков, что позволяет существенно повысить эксплуатационные свойства конструкционных материалов и деталей, получаемых традиционными методами порошковой металлургии.

4.1. ПРОИЗВОДСТВО ЖЕЛЕЗНЫХ ПОРОШКОВ

Мощности по производству порошков в промышленно развитых странах (данные 1992 г.) составили более 1 млн. т в год [1], в том числе в США — 190 тыс. т; Швеции — 444 тыс. т; ФРГ — 35 тыс. т; Канаде — 118 тыс. т; Японии — 209 тыс. т; России — 159 тыс. т (в 1989–1990 гг.).

Определяющее значение принадлежит порошкам на основе железа, доля которых в общем объеме составляет ~ 83 %. Из общего количества железных порошков ~ 80 % расходуется на производство порошковых изделий и ~ 20 % — на обмазку электродов для сварки.

На долю порошков на основе меди приходится ~ 10 %, а на порошки алюминия — ~ 5 % от общего объема производства.

Высокие темпы роста объемов производства металлических порошков в Европе и Северной Америке наблюдались за последние годы XX в. и составляли до 10 % в год. Годовой выпуск порошков на основе железа в Европе составил в 1998 г. около 140 тыс. т. В Северной Америке в 1998 г. произведено около 375 тыс. т порошков на основе железа, в 1999 г. — 408,6 тыс. т, в 2000 г. — 412,5 тыс. т [2].

В Японии в 1998 г. производство на продажу железных и легированных порошков снизилось на 5,6 % и достигло 164,4 тыс. т, из которых 15,7 тыс. т пошли на экспорт.

В России в 2000 г. было произведено около 6 тыс. т порошков на основе железа, в том числе карбонильных.

Основными производителями железных порошков в странах бывшего СССР остаются ОАО «Сулинский металлургический завод» (ОАО СМЗ), ОАО «Северсталь», БЗПМ (Украина), порошки легированных сталей производит предприятие НПО «Тулачермет». Небольшие партии железных порошков выпускаются Староуткинским металлургическим заводом. Разработка процессов получения порошков с улучшенными показателями прессуемости проводится на экспериментальной базе ЦНИИчермет им. И. П. Бардина и в полупромышленных условиях ОАО СМЗ.

Институтом порошковой металлургии ЦНИИчермет им. И. П. Бардина (ИПМ ЦНИИчермет) проведены сравнительные исследования физико-технологических свойств железных порошков различных марок отечественных и зарубежных фирм.

В табл. 4.1 и на рис. 4.1 и 4.2 приведены химический состав и технологические свойства следующих отечественных и зарубежных порошков.

Восстановленные железные порошки произведены соответственно: ПЖВ3.315.15 — в ОАО СМЗ из руды Шемраевского месторождения; ПЖВ2.160.24 — в ОАО СМЗ из прокатной окалины; NC100.24 — фирмой «Höganäs» из железорудного концентрата.

Железные порошки, полученные распылением чугуна сжатым воздухом, ПЖРВ2.200.26(28); ПЖРВ3.200.26; ПЖРВ4.200.26 произведены в ОАО «Северсталь».

Железные порошки, полученные распылением стали водой высокого давления, АВС100.30 и ASC100.29 произведены фирмой «Höganäs»; WPL200 — фирмой «Mannesmann Demag»; ПЖР2.200.26 — в ОАО СМЗ (до 1992 г.); ПЖР3.200.28 — БЗПМ.

Из табл. 4.1 видно, что наиболее чистыми по содержанию примесей и обладающими наиболее высокой уплотняемостью являются шведские порошки АВС100.30 и ASC100.29. Однако эти порошки обладают невысокой прочностью прессовки. Максимальной прочностью во всем интервале плотностей и давлений прессования обладают прессовки из восстановленного железного порошка ПЖВ3.315.15 ОАО СМЗ, из которого можно прессовать детали практически любой конфигурации, однако при этом возникают определенные трудности при автоматической подаче порошка в кассету пресс-автомата вследствие его низкой текучести. Наиболее целесообразно использовать этот порошок в смеси с серийно выпускаемыми порошками для улучшения формуемости последних.

Помимо шведских порошков АВС100.30 и ASC100.29 чистыми по составу являются порошки ПЖРВ2.200, производимые ОАО «Север-

Таблица 4.1. **Характеристики железных порошков**

Марка, фирма, страна	Массовая доля, %: C	Si	Mn	P	S	Насыпная плотность, г/см³	Текучесть, с (50 г)	Уплотняемость* при давлении 600 МПа, г/см³	Прочность прессовки при плотности 6,5 г/см³, Н/мм²
ПЖВ3.315.15, ОАО СМЗ, Россия	0,01	0,12	0,06	0,01	0,01	1,59	Ø 5 мм 11	6,70	8,8
ABC100.30, Höganäs, Швеция	0,002	0,008	0,03	0,01	0,002	3,0	24	7,22	5,0
ASC100.29, Höganäs, Швеция	0,005	0,020	0,03	0,01	0,01	2,9	25	7,15	6,5
NC100.24, Höganäs, Швеция									
ПЖВ2.160.24, ОАО СМЗ, Россия	0,01	0,08	–	0,015	0,015	2,45	29	6,93	28
ПЖР2.200.26, ОАО СМЗ, Россия									
WPL200, Mannesmann Demag, ФРГ	0,02	0,05	0,20	0,02	0,015	2,5...2,7	< 33	6,95	20
ПЖР3.200.28, БЗПМ, Украина	0,02	0,08	0,20	0,02	0,02	2,7...2,8	32	6,78	6,7
ПЖРВ2.200.28, ОАО «Северсталь», Россия	0,009	0,02	0,07	0,017	0,008	2,7...2,85	29	7,0	16,5
ПЖРВ2.200.26, ОАО «Северсталь», Россия	0,009	0,02	0,07	0,017	0,008	2,5...2,7	31	6,98	19
ПЖРВ3.200.26, ОАО «Северсталь», Россия	0,013	0,02	0,08	0,020	0,008	2,5...2,7	31	6,95	23

*Диаметр прессовки 25 мм; порошок с добавкой 0,8 % стеарата цинка.

Рис. 4.1. Прочность прессовки железных порошков с различной насыпной плотностью: *1* – ПЖВ3.315.15-18; *2* – ПЖВ2.160.24; *3* – ПЖРВ2.200.26; *4* – ПЖР2.200.26

сталь». По уплотняемости они находятся на уровне порошков WPL200 и ПЖР2.200.26, но превосходят их по прочности прессовки.

Наилучшую прочность прессовки из серийно выпускаемых порошков имеет порошок ПЖВ2.160.24 и его зарубежный аналог NC100.24.

Добавка 0,8 % стеарата цинка снижает значения уплотняемости в пресс-форме Ø11,3 мм на 0,06...0,10 г/см³ при давлении 600 МПа и на 0,10...0,12 г/см³ при давлении 700 МПа. В пресс-форме Ø25 мм добавка

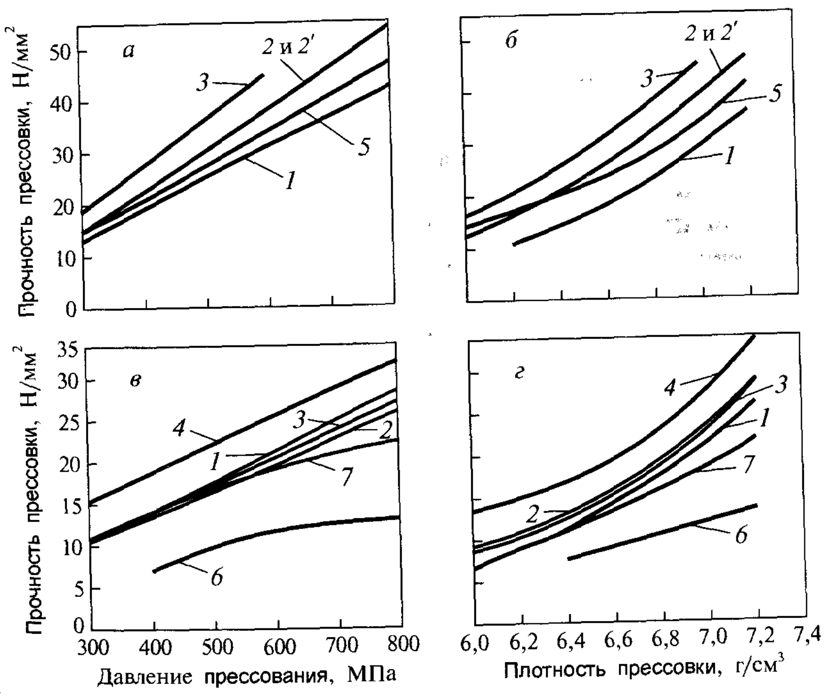


Рис. 4.2. Прочность прессовки железных порошков без добавок (*а*, *б*) и с добавкой 0,8 % стеарата цинка (*в*, *г*):
1 – ПЖРВ2(1).26(28); *2* – ПЖРВ2.26; *2′* – ПЖРВ3.26; *3* – ЖВ2.160.24 и NC100.24; *4* – NC100.24 + 0,6 % Kenolube; *5* – ПЖР2.200.26 и WPL200; *6* – ASC100.29; *7* – ASC100.29 + 0,6 % Kenolube

стеарата цинка ухудшает уплотняемость прессовки на ~ 0,13 г/см^3 при давлении 600 МПа и на ~ 0,17 г/см^3 при давлении 700 МПа.

Кроме того, введение стеарата цинка существенно влияет на прочность прессовки порошка. Так, добавка 0,8 % стеарата цинка снижает прочность прессовки в 1,35–1,5 раза. Замена стеарата цинка на твердую смазку «Kenolube» обеспечивает незначительное ухудшение прочности прессовки.

В настоящее время в мировой практике освоен выпуск легированных порошков конструкционных сталей, главным образом гомогенно- и частичнолегированных (диффузионнолегированных), спрос на которые постоянно растет.

Гомогеннолегированные порошки, получаемые распылением, применяют в основном для изготовления тяжелонагруженных деталей методом горячей штамповки. Ввиду низкой уплотняемости и прочности прессовок порошки этого типа редко используют для получения деталей методом прессования с последующим спеканием. По оценкам специалистов, потребление гомогеннолегированных порошков за рубежом составляет около 5,5 тыс.т/год, что связано прежде всего с их относительно высокой стоимостью. Наибольший спрос на гомогеннолегированные порошки конструкционных сталей отмечается в США, где метод горячей ковки пористых заготовок (ГКПЗ) получил широкое распространение в автомобильной промышленности (80 % объема низколегированных распыленных порошков фирмы «Höganäs» в США предназначено для изготовления высокоплотных деталей).

Большинство промышленных процессов получения гомогеннолегированных порошков основано на использовании в качестве распыляющей среды воды высокого давления. Эта технология освоена фирмами «Mannesmann Demag», «Хюттентехник», «Пульверметалл» (ФРГ), «Höganäs» (Швеция, США), «Домфер Метл Паудерз» (Канада), «Kawasaki Seitetsu» и «Kobe Seikose» (Япония). Наиболее широко применяют водораспыленные порошки никельмолибденовой стали типа AIS1 4600 (1,8 % Ni, 0,5 % Mo, 0,25 % Mn) [3].

Порошки, как правило, отличаются низким и стабильным содержанием кислорода, углерода и серы, что достигается использованием высокочистого исходного сырья.

Например, фирма «Quebec Metal Powder Ltd.» (Канада) приступила к выпуску порошка марки «Atomel 4601», в котором содержание углерода снижено с 0,02 до 0,003 %, серы – с 0,03 до 0,006 %, кислорода – с 0,3 до 0,09 % по сравнению со стандартным порошком марки 4600.

Японские фирмы «Kobe Seikose» и «Kawasaki Seitetsu» начали выпуск высокочистых легированных порошков марок 46F2H и KIP 4600ES соответственно, с содержанием углерода не более 0,002 %, кремния – 0,01 %, марганца – 0,02 %, серы – 0,001 %.

Фирма «Höganäs» (США) сообщила о начале выпуска на заводе в Ривертоне нового легированного молибденом порошка марки «Ancor-steel 85HP». Этот порошок, предназначенный для изготовления автомобильных деталей с высокими механическими характеристиками, например, таких как шестерни трансмиссии, полученные по традиционной технологии, обеспечивает, по данным фирмы, достижение более высоких плотностей, чем стандартные никельмолибденовые стальные порошки. По оценкам, потребность в этом порошке составит 10 тыс. т/год.

Фирма «Mannesmann Demag» приступила к промышленному освоению нового порошка MSP4 (4 % Ni, 0,5 % Mo).

В университете в Карлсруэ (ФРГ) проводятся работы по выявлению резервов повышения эксплуатационных характеристик порошковых сталей микролегированием. Наиболее перспективным считают использование микролегирования в сочетании с традиционным легированием для получения двухфазных порошковых материалов, подвергаемых холодной экструзии.

Частичнолегированные порошки предназначены для изготовления конструкционных средненагруженных деталей традиционным и наиболее широко используемым методом порошковой металлургии: прессованием прессовок необходимой конфигурации с последующим спеканием. Частичнолегированные порошки сохраняют хорошую технологичность исходного железного порошка (высокую уплотняемость и прочность прессовок) и не склонны к макросегрегации легирующих добавок в процессе транспортировки и переработки, что обеспечивает получение высокоточных порошковых изделий со стабильными размерами и эксплуатационными свойствами в условиях крупносерийного производства.

В связи с высокой технологичностью частичнолегированных порошков их потребление непрерывно растет. Проводятся работы по расширению их марочного состава. В качестве легирующих добавок в них вводят никель, медь, молибден и фосфор.

До недавнего времени основными поставщиками частичнолегированных порошков являлись фирмы «Mannesmann Demag» (серия «Ultrapac» на основе распыленных железных порошков) и «Höganäs» (серия «Distaloy» на основе восстановленных и распыленных железных порошков). В Японии освоен промышленный выпуск частичнолегированных

порошков. Так, фирма «Kawasaki Seitetsu» производит порошки серии «Sigmaloy».

Существенным резервом повышения эксплуатационных характеристик порошковых изделий из частичнолегированных порошков являются термическая и химико-термическая обработки. Так, применение закалки и отпуска приводит к повышению прочности в 1,5–2 раза при сохранении удовлетворительного уровня пластичности и ударной вязкости.

Для получения деталей электротехнического назначения, а также с целью улучшения обрабатываемости порошковых деталей на основе железных порошков в последние годы широко используются порошки частичнолегированные фосфором, полученные путем введения в них дисперсных частиц феррофосфора. В порошковых материалах из таких порошков наблюдается снижение коэрцитивной силы и потерь на гистерезис, а также повышение магнитной проницаемости по сравнению с порошковыми изделиями из высококачественных железных порошков типа ASC100.29 и ABC100.30. Имеются данные, что введение фосфора существенно повышает усталостную прочность в порошковых сталях, обладающих остаточной пористостью.

Частичнолегированные медью порошки типа «Distaloy Cu» или «KIP Sigmaloy Cu» применяют в качестве лигатур при приготовлении медьсодержащих смесей, что обеспечивает за счет устранения макросегрегации меди повышение точности размеров, улучшение условий калибровки и чистоты поверхности, а также стабильности механических свойств изделий в условиях автоматизированного крупносерийного производства.

Учитывая, что одним из перспективных видов исходных материалов для порошковых деталей являются частичнолегированные порошки, в последние годы за рубежом весьма активно ведутся разработки, направленные на повышение их качества за счет оптимизации химического состава, расширения диапазона легирующих элементов, применения новых технологических приемов, улучшающих стабильность свойств деталей в условиях крупносерийного автоматизированного производства.

В фирме «Kawasaki Seitetsu» для изготовления деталей с высокими прочностью и вязкостью разработан новый частичнолегированный порошок марки «Sigmaloy-2010» (0,001 % C; 0,017 % Si; 0,05 % Mn; 0,005 % P; 0,003 % S; 1,9 % Ni; 1 % Mo и 0,07 % кислорода). Кроме того, этой же фирмой разработана и запатентована новая технология получения частичнолегированных порошков, при которой легирующие элементы с высоким сродством к кислороду, такие как хром, ванадий, ниобий, бор,

вводятся в базовый железный порошок на стадии выплавки металла в количествах, не ухудшающих уплотняемость порошка, а элементы, оксиды которых легко восстанавливаются водородом (никель, медь, молибден, вольфрам и др.), добавляют к базовому порошку в виде элементов или оксидов с последующим диффузионно-восстановительным отжигом.

Фирмой «Kobe Seikose» разработан выпуск двух новых частичнолегированных порошков на основе системы Fe–Ni–Cu–Mo марок 4800DFA и 4800DFB. Никель и медь добавляют к железному порошку основы в виде тонкого порошка сплава Ni–Cu, а молибден – в виде порошка молибдена, что обусловлено, по данным фирмы, как потребительскими свойствами порошковых изделий, так и экономическими факторами.

Японской фирмой «Дайдо токосюко» разрабатывается технология получения гибридных порошков, предусматривающая введение в восстановленный железный порошок основы тонкодисперсных порошков высоколегированных сплавов на основе железа с последующим отжигом.

Американской фирмой «Элкем Метлз» разработан и запатентован так называемый метод «псевдолегирования», позволяющий, по мнению разработчиков, избежать недостатков как метода механического смешивания, так и получения гомогеннолегированных порошков. Суть предложенной технологии состоит в размоле смеси железного и легирующих порошков в течение времени, достаточного для внедрения легирующих частиц в мягкие частицы железа, и последующего отжига полученного продукта. В настоящее время фирма приступила к освоению выпуска порошка стали марки 4100, полученного методом «псевдолегирования».

В Донском государственном техническом университете разработаны процессы получения поликомпонентных материалов путем термосинтеза в вибрирующем слое в дисперсных системах с введением микро- и макроприсадок легирующих элементов ($Cu/CuO/Cu_2O$, Ni, Fe/FeO, Al, P, S, B, Ti(C, N) и оболочкового подслоя на частицах базового порошка – железной основы.

Получены композиционные порошки на основе серийных и экспериментальных железных порошков (типа Fe–xCu–yP) для последующего изготовления конструкционных изделий, деталей электронной и бытовой техники.

На Всемирном конгрессе ПМ-2000 в Киото были представлены последние разработки в области применения ферропорошков. Наилучшие

свойства по усталостной прочности (вращение с изгибом) получены на порошковых сталях, предварительно легированных хромом, молибденом и ванадием.

Размеры частиц легирующих компонентов в смеси должны быть малы для обеспечения большого числа контактов с железными частицами. Углерод добавляют в металлические порошки всех типов в виде графита, так как в противном случае наблюдается снижение прессуемости изделий. Способ введения углерода в сталь является важной технологической проблемой порошковой металлургии. Как показала практика, процесс спекания трудно управляем, поэтому получение сталей с требуемым содержанием и распределением углерода затруднительно.

В результате термообработки происходят необратимые изменения, обусловленные, в первую очередь, фазовыми превращениями. Для исключения образования при охлаждении продуктов превращения вводят молибден при 0,4 % С и плотности более 7,2 г/см^3. Другое преимущество введения молибдена — устранение отпускной хрупкости, а недостатком его является высокая стоимость.

На протяжении 15 лет в качестве легирующей добавки в промышленных технологических процессах используют фосфор, хотя в литых сталях фосфор является вредной примесью.

В Научном центре порошкового материаловедения методом механического легирования разработана технология получения порошковых фосфористых сталей с содержанием фосфора 0,65...1,1 % (масс.) и углерода 0,8 % (масс.). При механическом легировании происходит гомогенизация смеси по фосфору в объеме каждой частицы, образование твердых растворов фосфора и углерода в железе и температура спекания снижается на 100 °С. Разработанные стали обладают следующими свойствами: предел прочности на растяжение — 700...850 МПа, ударная вязкость — 400...700 кДж/м^2, относительное удлинение — 7...14 %.

Фирмой «Höganäs» разработана технология получения кремниевых сталей серии «Ancorloy», не содержащих в больших количествах легирующие элементы, такие как никель и медь. Технологический процесс включает в себя двойное прессование, спекание в течение 30 мин при температуре 1260 °С, закалку и низкий отпуск. Плотность сталей после спекания составила 7,4 г/см^3, предел прочности при растяжении — 770...1350 МПа, относительное удлинение — 3...5,4 %, твердость — 38 HRC, ударная вязкость — 46 кДж/м^2.

Перспективное направление в порошковой металлургии — разработка азотсодержащих коррозионностойких сталей. Преимуществами этих материалов является легирование азотом, что позволяет снизить содержание металлических легирующих элементов. Азот в качестве упрочнителя сталей и сплавов эффективен как в твердом растворе, так и в виде нитридов. В России ведутся работы по получению азотсодержащих порошков [4].

Растворимость молекулярного азота при атмосферном давлении, вплоть до температур плавления железа, невелика. Так, при 1500 °С она составляет 0,045 % (масс.). Обычно азотсодержащие стали получают с использованием плавильных методов (введением азотсодержащих лигатур, повышением парциального давления азота в печи, наведением соответствующих шлаков) либо насыщением поверхностей деталей и инструмента атомарным азотом (например, в среде диссоциированного аммиака). Однако нитриды, образующиеся при кристаллизации слитка, имеют большие размеры и неравномерно распределены по сечению. Метод насыщения атомарным азотом поверхности готовых деталей сопряжен со значительными ограничениями по размерам изделий и глубине азотсодержащего слоя.

Для обеспечения высоких эксплуатационных свойств сталей требуется создание системы тонкодисперсных и однородно распределенных частиц упрочняющей фазы в исходной матрице. В случае использования для этих целей нитридов необходима высокая активность насыщающей среды — азота. Этого можно добиться, уменьшая пути диффузии, т. е. переходя к насыщению порошков, а также увеличивая азотный потенциал. Использование в качестве насыщающей атмосферы молекулярного азота, сжатого до высоких давлений, создает условия для глубокого азотирования сплавов железа при температурах, когда неэффективно традиционное азотирование.

Регулирование азотного потенциала давлением и использование в качестве объекта насыщения специально разработанных порошков сплавов должно обеспечить получение однородно распределенных в матрице тугоплавких дисперсных нитридов.

Для газобарического насыщения азотом порошки сплавов (табл. 4.2) получали методом распыления вращающегося электрода в гелии (RеР-процесс) или распылением расплава азотом. В результате были получены опытные партии порошков матричных сплавов с содержанием кислорода 0,002...0,005 %, углерода 0,034...0,047 % и серы 0,004...0,005 % [5].

В качестве рабочей фракции для газобарического насыщения азотом использовали порошки крупностью менее 400 мкм с насыпной плотностью 4,5...4,7 г/см^3 и текучестью 15...16 с (50 г).

Таблица 4.2. **Состав матричных сплавов, % (масс.)**

Марка сплава*	Cr	Mo	Ti	Nb	Si	Mn
Х6М3Т	6,0	3,0	1,0	–	0,5	0,5
Х6М3Т3	6,0	3,0	3,0	–	0,5	0,5
Х6М3Т5	6,0	3,0	5,0	–	0,5	0,5
Х6М3Б	6,0	3,0	–	1,0	0,5	0,5
Х6М3Б3	6,0	3,0	–	3,0	0,5	0,5
Х6М3Б5	6,0	3,0	–	5,0	0,5	0,5

* Основа – железо.

Для получения азотсодержащих порошков, легированных хромом и алюминием, порошки железа подвергали двухступенчатой обработке хромоалитированием и насыщали азотом. Термодиффузионное легирование алюминием и хромом проводили из порошковых смесей в виброкипящем слое с использованием в качестве активатора хлорида алюминия по режиму: 590 °С – выдержка 15 мин, 960 °С – выдержка 30 мин. Состав распыленных порошков железа для термодиффузионного легирования приведен в табл. 4.3.

Таблица 4.3. **Состав порошков железа**

Порошок	Содержание, %			
	C	N	Al	Cr
1	0,65	0,02	0,08	0,21
2	0,20	0,05	3,10	0,20
3	0,63	0,01	2,60	1,10
4	0,51	0,31	5,80	0,68

Для азотирования был использован метод активационного смешивания, позволяющий осуществлять равномерное диффузионное легирование металлических порошков без их спекания и агломерации. Ускорение диффузионного процесса достигалось за счет механической и химической активации поверхности порошка. В качестве насыщающей среды использована контролируемая атмосфера, содержащая аммиак и активатор – хлористый аммоний. Азотирование проводили при температуре 560 °С в течение 5 ч.

При обработке порошка в закрытом объеме без подачи новых порций аммиака не происходило заметного насыщения частиц азотом и порошки содержали азот только до 0,10...0,19 %. В то же время непрерывная продувка реакционного объема аммиаком увеличила содержание азота в порошке до 4,0...9,0 % в зависимости от степени легирования. Содержание азота, фазовый состав и микротвердость насыщенных азотом порошков приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. **Характеристика насыщенных азотом порошков**

Порошок	N, %	Фазовый состав	HV
1	3,6	α + Fe_3C, γ	300/500
2	5,4	α + Fe_3C, γ, ε	400/1500
3	6,8	То же	700/900
4	9,0	–«–	800/1300

Примечание: фазы γ и ε – нитриды железа Fe_4N и Fe_3N соответственно; числитель – микротвердость в центре частиц, знаменатель – на поверхности.

Видно, что с увеличением содержания легирующих элементов (в основном алюминия) растет количество растворенного в материале азота. Количество азота в материале повышается с уменьшением исходного содержания углерода.

4.2. ПОРОШКОВЫЕ СТАЛИ

Основные направления улучшения эксплуатационных характеристик деталей из порошковых сталей – повышение плотности изделий, упрочнение за счет легирования металлической матрицы, термообработка.

Следует отметить, что каждый из этих методов имеет свои недостатки: в промышленных условиях недостижимы высокие давления прессования, использование легирующих добавок (даже в количестве нескольких процентов) часто приводит к снижению точности конечных размеров изделий и увеличению стоимости продукции, термообработка не нашла широкого применения из-за несовпадения оптимальных режимов для традиционных и порошковых сталей и невысокой ее эффективности при повышенной пористости.

В принятых методах улучшения плотности на практике используют два подхода: механический и химический. Наиболее просто повысить давление прессования, но в промышленности оно ограничено и не превышает 800 МПа, при этом плотность составляет порядка 7,1 г/см^3. Порошки улучшенной прессуемости, например марки ABC100.30, не нашли широкого применения из-за высокой стоимости. Себестоимость продукции, изготовленной по технологии, включающей допрессовку, увеличивается примерно на 40 %. Однако при получении изделий с повышенной прочностью двойное прессование и спекание оправдывают себя.

Конкурирующее направление повышения механических свойств конструкционных порошковых сталей – горячая штамповка (или динами-

18 – 6928

ческое горячее прессование – ДГП) пористых заготовок с последующей их термической обработкой. Горячештампованная термообработанная никельмолибденовая сталь (ПК60Н2М) имеет высокие механические свойства: прочность при испытании на растяжение $\sigma_в$ = 1300...1400 МПа, при испытании на изгиб $\sigma_{из}$ = 2200...2300 МПа, ударная вязкость KC = 185 кДж/м^2. Применение горячей штамповки позволяет повысить относительную плотность пористых заготовок, например, для стали ПК40Н4Д2М по сравнению с однократным прессованием – от 85,9 до 98,9 %, по сравнению с двукратным – от 93,8 до 99,5 %. По механическим свойствам горячештампованные стали мало отличаются от компактных: предел прочности $\sigma_в$ = 1300 МПа, твердость 40 HRC, ударная вязкость KCV = = 500 кДж/м^2.

Методом горячей штамповки пористых заготовок получают заготовки из распыленных порошков быстрорежущих сталей Р18 и Р6М5К5. Структура стали Р18 после горячей штамповки характеризуется высокой однородностью, отсутствием карбидной ликвации и содержит мелкие зерна карбидов (0,3...1,5 мкм), в отличие от литой аналогичного состава. После закалки и трехкратного отпуска твердость стали 64...65 HRC. Исследование режущих свойств показало, что стойкость резцов из порошковой стали Р18 вдвое выше, чем резцов из литой стали.

США – лидер по внедрению штамповки в технологии порошковой металлургии и, хотя масштаб производства в 90-х годах был невелик, ожидается, что в начале XXI в. в США, Японии и Западной Европе этим методом будут производить до 30 % конструкционных порошковых изделий.

Внедрение горячей штамповки сдерживается тем, что применение этого процесса во многом лишает порошковую металлургию ее преимуществ: низкой себестоимости продукции и высокого коэффициента использования металла.

Особый интерес представляет высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО), которая способствует повышению прочности при сохранении пластичности материала. Основными параметрами, определяющими эффективность ВТМО, являются степень, скорость и температура деформации, а также последеформационная выдержка, за которой следует закалка (если выдержка исключается, закалка – немедленная). При такой обработке подавляется (или частично задерживается) процесс рекристаллизации, так как ВТМО осуществляется в высокотемпературной области. В табл. 4.5 приведены результаты ВТМО порошковых сталей гомогенного состава и аналогичных литых. Некоторое уве-

Таблица 4.5. **Свойства деформированных сталей**

Сталь	Марка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ, %	ψ, %	KC, кДж/м^2	HRC	Примечание
Порошковая	П40Х	2085	1530	8	28	465	56	ε = 75 %, $T_з$ = 850...880 °C, $T_{отп}$ = 150 °C, $\tau_{отп}$ = 2 ч
	П40ХН	2205	1595	11	37	530	57	
	П40ХН2МА	2420	1785	12	39	655	59	
Литая	40Х	2080	1525	7	27	450	55	ε = 70 %, $T_з$ = 850...880 °C, $T_{отп}$ = 150 °C, $\tau_{отп}$ = 2 ч
	40ХН	2190	1580	10	35	500	57	
	40ХН2МА	2380	1770	10	34	630	58	

личение степени деформации (на 5 %) для порошковых материалов вызвано необходимостью исключения пористости.

Существенное повышение механических свойств сталей в результате ВТМО связано с изменениями тонкой структуры. При обычной закалке формируется игольчатый мартенсит, а при ВТМО – бесструктурный, измельчаются и карбиды.

Американской фирмой «Федерал Моугью» разработан недорогой технологический процесс «Синта Фордж». Особенностью технологии является использование тепла, оставшегося после ДГП, для термообработки. Полученные изделия (муфты, шестерни, обоймы) имеют плотность до 99,6 % от теоретической.

Процесс изготовления высокоплотных деталей без операции прессования из свободно насыпанного порошка получил название «Лус-Пэк». Фирма «United States Steel» (США), используя этот процесс, изготовляет детали из порошковой стали. Процесс «Лус-Пэк» исключительно эффективен, затраты на 50 % ниже, чем при получении поковок из литых деформированных материалов.

Два перечисленных процесса подтверждают эффективность порошковой металлургии при решении частных конкретных задач.

Современным направлением порошковой металлургии является также ROC-процесс (Rapid Omni-versional Compaction – быстрое направленное компактирование), когда толстостенная пресс-форма, наполненная предварительно нагретой шихтой, подвергается одноосному сжатию под высоким давлением. В результате заполненный порошком внутрен-

ний объем находится под квазиизостатическим давлением. ROC-процесс, также как и CAP-процесс, не направлены на решение задач массового производства. Отметим, что при CAP-процессе (Consolidation by Atmospheric Pressure) спекание осуществляют при нормальном атмосферном давлении и температуре несколько выше солидуса.

Фирма «Höganäs» с помощью процесса «Ancor-dense» получила материалы на основе железа с плотностью 7,25...7,55 г/см^3 при однократном прессовании и одностадийном спекании. Процесс включает приготовление смесей с оптимальным содержанием основных компонентов и минимальной концентрацией пластифицирующих добавок. Используется традиционное оборудование для прессования (давление 690 МПа), но с подогревом порошка и матрицы до 130...155 °С (с точным контролем температуры ±2 °С), спекание проводят при 1260 °С.

Технология обеспечивает уплотнение прессовок при меньшем усилии прессования и значительное повышение плотности прессовок, что позволяет производить их механическую обработку. Прочность прессовки, содержащей 0,6 % связки, составляет 21...24 МПа по сравнению с 12...18 МПа для традиционного процесса прессования с последующим спеканием. Относительная плотность изделий достигает 97 %. Результаты испытаний показали экономичность и эффективность данного способа, позволяющего изготовлять широкую номенклатуру высококачественных деталей с повышенной плотностью и контролем геометрических размеров.

При теплом прессовании получают изделия с высокими плотностью и механическими характеристиками [6]. Влияние теплого однократного и двукратного прессования на процесс уплотнения двух видов смесей: дисталой АЕ + 0,6 % С + 0,6 % пластификатора; дисталой НР-1 + 0,6 % С + + 0,6 % пластификатора представлены в табл 4.6.

Изготовленные по этим технологиям изделия демонстрируют очевидные преимущества теплого прессования: возможность получения при однократном прессовании и спекании высокоплотных изделий, технологичность, высокие физико-механические свойства (табл. 4.7).

Таким образом, преимущества теплого прессования очевидны, но отечественной промышленностью специализированное оборудование для теплого прессования не освоено, а производимые в ФРГ прессы весьма дороги и изготовляются по индивидуальным заказам. При этом следует отметить, что стоимость смазки относительно небольшая, а переоборудование имеющихся прессов с целью подогрева шихты вполне возможно, т. е. целесообразно развивать данное направление порошковой металлургии на отечественных предприятиях.

Таблица 4.6. **Технологические режимы теплого прессования изделий**

Материал	Технологический процесс	Режимные параметры							
		П1, давление прессования, МПа	С1, температура спекания, °С	С1, изотермическая выдержка, мин	С1, атмосфера спекания	П2, давление прессования, МПа	С2, температура спекания, °С	С2, изотермическая выдержка, мин	С2, атмосфера спекания
Дисталой АЕ	1П1С$_х$	575	1120	30	Эндогаз	–	–	–	–
	2П2С$_х$	700	750	20	90/10 (N_2/H_2)	500	1120	30	Эндогаз
	1П1С$_т$	700	1120	30	Эндогаз	–	–	–	–
Дисталой НР-1	1П1С$_х$	630	1120	30	Эндогаз	–	–	–	–
	2П2С$_х$	700	750	20	90/10 (N_2/H_2,)	550	1120	30	Эндогаз
	1П1С$_т$	700	1120	30	Эндогаз	–	–	–	–

Примечание: 1П1С – однократное прессование и спекание; 2П2С – двукратное прессование и спекание; индексы: х – холодное; т – теплое.

Таблица 4.7. **Свойства порошковых материалов после теплого прессования**

Материал	Технологический процесс	Механические свойства				
		ρ, г/см^3	$σ_в$, МПа	$σ_{0,2}$, МПа	δ, %	HV
Дисталой АЕ	1П1С$_х$	7,11	725	404	1,6	222
	2П2С$_х$	7,39	910	458	2,7	253
	1П1С$_т$	7,38	902	449	2,8	244
Дисталой НР-1	1П1С$_х$	7,10	856	503	1,0	276
	2П2С$_х$	7,38	1115	582	1,7	309
	1П1С$_т$	7,35	1093	598	1,5	295

Современным направлением в порошковой металлургии является использование материалов, которые находятся при температуре спекания в α-области [7]. Так, материал MSP3.5Mo, содержащий 3,5 % Mo, при температуре спекания 1250...1280 °С находится в α-области, что

обеспечивает большую усадку и высокий комплекс физико-механических свойств. Плотность деталей из стали MSP3.5Mo при спекании без жидкой фазы составляет 7,5...7,6 г/см^3. Спекание проводили в колпаковых печах с зоной быстрого охлаждения (скорости охлаждения было достаточно, чтобы получить мартенситную структуру). Материал, содержащий 1,5 % Mo, 2 % Cu, 0,5 % C, после спекания имел $\sigma_в$ = 950...1080 МПа, предел прочности зависел от условий прессования (600...700 МПа).

Следует отметить, что температура спекания описанного технологического процесса выше, чем наибольшая температура эксплуатации большинства серийно производимого специализированного российского оборудования.

Повысить плотность в процессе спекания можно благодаря усадке с использованием химических методов, но чаще всего механические и химические методы дополняют друг друга. При этом достаточно увеличить температуру спекания, вследствие чего повысится плотность, поскольку диффузионные процессы связаны с температурой экспоненциальной зависимостью. Для существенного роста плотности в процессе спекания обычно применяются тонкие активные порошки с большой удельной поверхностью, например в технологиях инжекционного литья (способы формования с применением термопластических веществ и паст).

Исследования по применению ультрадисперсных порошков (УДП) для производства порошковых сталей проведены в Институте металлургии УрО РАН. В качестве основы применяли порошок марки ПЖФР.

Добавки УДП никеля наиболее эффективны в виде химических соединений, восстанавливающихся в процессе спекания порошкового материала. В ряду соединений NiO, $Ni(NO_3)_2$, NiC_2O_4 максимальной скоростью диффузии в железо характеризуется никель, восстановленный из оксалата. Введение 0,2...0,3 % (масс.) УДП никеля активирует процесс спекания материалов из смеси железа и никеля и повышает плотность спекаемого материала на 4 %. При этом температура спекания снижается на 200 °С, а время спекания сокращается в 4 раза. Свойства спеченных материалов представлены в табл. 4.8.

Одним из вариантов процесса высокотемпературного компактирования является горячее изостатическое прессование (ГИП), которое предусматривает использование при спекании внешнего давления, в этом случае пористость изделия незначительна. ГИП применяют для изготовления деталей из низкоуглеродистых, жаропрочных, нержавеющих и инструментальных сталей. При этом прочностные характеристики повышаются на 5...10 %, а пластические – в несколько раз.

Таблица 4.8. **Свойства сталей с ультрадисперсными добавками**

Содержание легирующих элементов, %				$\sigma_в$, МПа	KC, кДж/м^2	HB
Ni	Cu	Mo	C			
2	4	–	–	300	34	97,5
2	4	–	0,6	450	65	150
2	4	–	–	300	42	125
2	2	0,4	0,4	280	80	165

Снижение затрат по сравнению с затратами на ГИП обеспечивает изотермическая ковка. Как и при ГИП, шихту засыпают в формы и вакуумируют, герметизируют, нагревают до 100÷120 °С, помещают в камеру высокого давления гидравлического пресса и уплотняют при давлении около 400 МПа. При изготовлении по данной технологии детали из материалов на основе железа теоретической плотности достигают менее чем за 10 мин.

Весьма эффективно повышает плотность жидкофазное спекание (ЖФС), классическим примером которого являются технологические процессы получения твердых и тяжелых сплавов. Для низколегированных сталей применение ЖФС сопряжено с необходимостью использования более высокой температуры, но пропитка спеченных сталей медными сплавами является хорошо известным методом повышения плотности и прочности. Так, в США в начале 90-х годов 10 % всего объема продукции порошковой металлургии пропитывали медью. Перспективы существенного повышения свойств псевдосплавов сталь–медь связаны с определением оптимальных режимов термообработки, при которых упрочнение происходит за счет дисперсионного твердения. Именно у дисперсионно-твердеющих материалов (мартенситно-стареющих сталей и псевдосплавов сталь–медь) достигнута наибольшая конструктивная прочность.

Порошковая сталь 10Р6М5 из водораспыленного порошка, полученная жидкофазным спеканием, после закалки с 1180 °С и трехкратного отпуска при 550 °С имеет прочность при изгибе 1700...2300 МПа, ударную вязкость – 40...80 кДж/м^2, сталь из газораспыленного порошка аналогичного состава – соответственно 3300...3500 МПа и 250...300 кДж/м^2. Стойкость режущих инструментов при обработке однотипных деталей в первом случае на 10...25 %, а во втором – в 2–3 раза выше по сравнению с инструментом из литого металла.

Активированное спекание предусматривает использование либо химических добавок, либо специальной атмосферы (например, 1 % HCl), позволяющих уменьшить энергию активации и повысить активность

процесса спекания. Его существенный недостаток – значительные изменения геометрии и формы изделия. Активирование спекания можно обеспечить механическим легированием.

На плотность изделий влияет не только химический состав добавок, но и способ их введения. Для легирования порошковых сталей обычно в чистом виде применяют никель, молибден, медь, углерод, имеющие низкое сродство к кислороду, а компоненты с высоким сродством к кислороду предпочтительнее использовать в виде соединений. Для деталей конструкционного и триботехнического назначения разработана низколегированная хромомолибденовая сталь.

Самым распространенным легирующим элементом является никель. Добавки никеля увеличивают прочность, пластичность и ударную вязкость изделий. Смешивание и диффузионное легирование порошков позволяет получать материалы плотностью на 0,25...0,4 г/см^3 выше плотности сталей из распыленных легированных порошков.

При спекании могут происходить как усадка, так и увеличение размеров изделий. Это явление используется для компенсации влияния легирующих добавок. Так, в системах Fe–Ni–Cu или Fe–P–Cu усадка, в связи с присутствием никеля или фосфора, компенсируется увеличением размеров за счет легирования медью.

При спекании по принятым в промышленности режимам близкими по гомогенности к литым сталям являются только изделия из предварительно отожженных порошков распыленных сталей. Структура сталей из распыленных и частичнолегированных сплавов более однородная, чем у поликомпонентных. В изделиях из легированных сталей присутствуют поры в виде многочисленных мелких скоплений, тогда как детали, полученные из поликомпонентных смесей, имеют более крупные поры.

Порошковые нержавеющие стали применяются для изготовления конструкционных деталей или фильтров [8]. Конструкционные детали имеют достаточно высокие антикоррозионные и механические свойства. Однако наличие остаточной пористости несколько снижает их свойства по сравнению с литыми и деформированными сплавами. Для снижения пористости применяют, в основном, горячую обработку давлением и инфильтрацию.

Порошковые нержавеющие стали, полученные горячим прессованием в вакууме, с остаточной пористостью 1...3 %, имеют коррозионную стойкость в растворах солей и кислот выше, чем литые прокатанные стали того же состава.

При производстве фильтроэлементов из порошковых нержавеющих сталей применение различных видов горячей обработки давлением недопустимо, поэтому наиболее рациональным направлением улучшения свойств является использование специальных добавок, обеспечивающих регулирование спекания. Дальнейшее изменение пористости достигается деформацией.

По мере роста цен на мировом рынке на никель, хром, молибден возрастает интерес к производству деталей из нержавеющих сталей методами порошковой металлургии. Отмечается устойчивая тенденция к росту объемов производства порошков нержавеющих сталей в США.

Для автомобильной выхлопной системы разработаны порошковые нержавеющие стали. Детали из нержавеющей стали 409L обладают более высокой коррозионной стойкостью и лучшей термоустойчивостью по сравнению с деформированной 409L (механические свойства 409L и деформированной 409L приведены в табл. 4.9).

В одном ряду с нержавеющими сталями в промышленно развитых странах Запада по объему производства стоят быстрорежущие стали.

Судя по публикациям, значительно расширился круг исследований в этом направлении в 90-х годах. Быстрорежущие стали производят используя гидро- или изостатическое прессование, инжекционное формование, усовершенствованные технологии холодного и горячего формования.

Перспективным направлением повышения свойств быстрорежущих сталей является введение в их состав карбидов, оксидов и других соединений, повышающих износостойкость. Основными объектами исследований в России являются быстрорежущие стали Р6М5К5, Р18, Р6М5, за рубежом – Т15 и М2. В Южной Корее разрабатывается процесс получения быстрорежущей стали из поликомпонентной смеси порошков и карбидов. Такой способ очень эффективен и безусловно составит конкуренцию традиционному, использующему легированные распыленные порошки.

Определенный интерес представляют работы по получению высокопрочных мартенситно-стареющих сталей методом порошковой металлургии. За рубежом эти стали, в основном, получают из распыленных легированных порошков, применяя различные методы горячего формования. Это позволило значительно снизить ликвационную неоднородность сталей и, как следствие этого, повысить прочностные свойства, но характеристики вязкости разрушения порошковых сталей остались на уровне или несколько ниже, чем у сталей, полученных традиционными методами.

Таблица 4.9. **Механические свойства порошковых сталей типа 409L и двух деформируемых ферритных сталей**

Материал	Температура испытания, °С	$\sigma_т$, МПа	$\sigma_в$, МПа	HRB	δ, %	ψ, %
409L	25	222	393	64	24	27
	482	142	267	–	18	32
	650	111	226	–	12	24
	760	55	69	–	43	53
	870	26	31	–	93	75
409L (0,8 % **никель)**	25	274	432	69	17	22
	482	192	323	–	16	26
	650	143	226	–	11	25
	760	59	72	–	61	60
	870	33	34	–	72	58
409L (1,20 % никель)	25	488	600	87	8,5	17
	482	377	456	–	13	18
	650	238	248	–	12	25
	760	65	79	–	57	54
	870	47	54	–	65	39
409L (1,60 % никль)	25	562	665	90	5,3	12
	482	453	534	–	18	16
	650	262	276	–	13	24
	760	69	79	–	43	54
	870	59	69	–	41	35
409L деформ. отожж.	25	241	427	68	30	–
	482	–	–	–	–	–
	650	86	157	–	–	–
	760	30	42	–	–	–
	870	16	25	–	–	–
430 деформ. отожж.	25	282	502	80	20	–
	482	210	333	–	–	–
	650	80	144	–	–	–
	760	36	61	–	–	–
	870	21	29	–	–	–

Работы, проведенные в России и Белоруссии по получению мартенситно-стареющих сталей из нелегированных порошков, показали перспективность этой технологии. Использование чистых исходных материалов и отсутствие ликвационных процессов позволило повысить в порошковых мартенситно-стареющих сталях содержание основного упрочняющего элемента – титана – до 2...3 %. В результате был разработан новый класс инструментальных сталей, сочетающих высокую твердость и вязкость разрушения.

В последнее время повышенное внимание исследователей привлекают структурно-неоднородные материалы двух типов: гетерогенные бейнитно-мартенситные стали и трип-стали – относительно новый класс материалов [9]. К трип-сталям относят стали с высокими прочностью и пластичностью, реализуемыми за счет γ–α-перехода при нагружении. Особенно важное свойство этих сталей – высокое сопротивление распространению трещин.

Предложен способ получения стали (со структурой, имеющей 85...97 % мартенсита), содержащей в порошковой смеси медь, графит, никель, молибден. После компактирования изделия спекают в бескислородной атмосфере в интервале температур 1130...1230 °С и охлаждают в печи со скоростью 5...20 °С/мин. Таким образом, простыми технологическими приемами создается неоднородная мартенситно-бейнитная структура с улучшенными механическими свойствами.

В 90-е годы для никельмолибденовой и никельмолибденовомеднистой сталей разработана технология, обеспечивающая в процессе нагружения деформационное превращение богатого никелем аустенита в мартенсит. Высокопрочные материалы были получены при использовании порошков сталей и длительной цементации (920 °С, 25 ч). В результате предел прочности составил 1380...1920 МПа, а ударная вязкость – 200...530 кДж/м^2.

Ведутся работы по созданию метастабильных аустенитных сталей (МАС) и в России. Так, порошковые стали ПК50Н4 (0,45...0,55 % С; 4 % Ni) и ПК50Н6 (0,45...0,55 % С; 6 % Ni пористостью 4...6 %), получаемые из поликомпонентной шихты однократным прессованием при давлении 600 МПа и спеканием в водороде (T = 1200 °С) или в вакууме (T = 1300 °С), после термообработки имели $\sigma_в$ = 1150...1780 МПа, K_{1c} = 38...71 МПа·м$^{1/2}$, 43...48 HRC. Высокие механические свойства порошковых МАС достигнуты благодаря деформационному аустенито-мартенситному превращению. Установлено, что дополнительная энергия, расходуемая на разрушение образцов с метастабильным аустенитом, определяется энергией фазового превращения и его объемной долей.

Существует несколько групп метастабильных триботехнических сталей. Это материалы на основе систем Fe–Mn–C и Fe–Ni–C с различным содержанием углерода и легирующих элементов (110Г13, Г12–Г20, Н30, 40Н25 и др.), хромомарганцевые стали (30Х13Г9, 80ГХ4 и др.), хромоникелевые мартенситно-стареющие стали с низким содержанием углерода (типа 07Х15Н5Д2Т) и повышенной вязкостью, высокоуглеродистые экономнолегированные марганцевованадиевые и хромоникелевые стали

(110Н4Х3, 130Г6Ф2). Преимущества МАС по сравнению с мартенситными сталями заключаются в том, что они имеют высокую абразивную износостойкость, повышенные значения трещиностойкости, ударной вязкости и предела выносливости и могут быть использованы в качестве материала для конструкций, работающих в условиях ударных нагрузок и в контакте с абразивсодержащими средами (горнодобывающие установки, нефте- и газопромысловое оборудование).

Большинство отечественных исследований МАС отражает проблемы влияния химического состава сталей и параметров термообработки на механические свойства. Многие зарубежные разработки посвящены экономнолегированным порошковым сталям с улучшенными износостойкостью и прочностью. Для их производства используют частичнолегированные порошки с высокой уплотняемостью, после традиционных операций порошковой металлургии следует химико-термическая обработка (цементация) и закалка. Однако разработчики не уделяют внимания изучению возможности фазового перехода при различных видах контактного взаимодействия, что имеет принципиальное практическое значение при внедрении рассматриваемых материалов. Вместе с тем уже в настоящее время созданы и внедрены в серийное производство низколегированные МАС триботехнического назначения, а композиционные материалы на основе этих сталей имеют еще в несколько раз бóльшую износостойкость.

Идея создания концентрационно-неоднородных метастабильных аустенитных порошковых сталей основана на реализации заданного распределения легирующих добавок. Установлена возможность роста прочности (в процессе наведенного деформацией мартенситного перехода) в результате увеличения напряжений, достаточных для раскрытия характерных дефектов. При этом улучшение трещиностойкости обусловлено дополнительными энергетическими затратами, необходимыми для структурных превращений в поверхностных слоях зоны разрушения. Непосредственные измерения показали совпадение изменения термодинамического потенциала зоны разрушения и дополнительной энергии, расходуемой на разрушение образцов с метастабильным аустенитом.

Использование деформационного мартенситного превращения оказалось плодотворным при создании материалов, совмещающих высокую износостойкость и конструктивную прочность. Поведение таких сталей в конструкциях предсказуемо, поскольку с ростом доли упрочняющей фазы все свойства изменяются монотонно, тогда как у карбидосталей добавка 10 % TiC примерно вдвое повышает износостойкость и уменьшает прочность и трещиностойкость.

Следует отметить, что основные пути улучшения качества порошковых сталей – повышение плотности за счет увеличения давления, кратное прессование с промежуточными отжигами, динамическое горячее прессование, теплое прессование, применение порошков с низким содержанием сопутствующих примесей и др. – во всех случаях приводят к увеличению стоимости изделий.

Упрочнение легированием с последующей термообработкой – наиболее эффективный метод улучшения свойств. Однако при этом возникает сложность выбора режима термической обработки из-за быстрого окисления и ускоренного распада пористого концентрационно-неоднородного аустенита. Применяемые в настоящее время высоколегированные порошковые стали, хотя и обеспечивают заданную структуру, широкого распространения не получили из-за высокой стоимости.

Перспективным направлением создания конструкционных порошковых сталей является использование структурной неоднородности. Для практической реализации представляют интерес три структуры: мартенситно-бейнитная, в которой увеличение конструкционной прочности может быть достигнуто за счет усложнения траектории движения трещины; аустенито-мартенситная, в которой повышение свойств сопряжено с реализацией трип-эффекта; структура сталей, повышение свойств прочности которых можно обеспечить через дисперсионное твердение и дисперсное упрочнение.

Для изготовления изделий, работающих в условиях повышенного износа, применяются порошковые карбидостали. Для получения карбидосталей методом порошковой металлургии чаще всего используют карбид титана со средней крупностью до 3 мкм, а в качестве матриц – легированные стали различного состава. Соотношение в карбидостали карбидной и стальной составляющих зависит от требований, предъявляемых к материалу (табл. 4.10) [10].

Для интенсификации спекания применяют введение карбонильных порошков, легирование фосфор- и борсодержащими соединениями, использование легковосстанавливающихся оксидов, механическое легирование поликомпонентной смеси, горячее изостатическое прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез для композиций с высоким содержанием TiC.

В Научном центре порошкового материаловедения для повышения конструкционной прочности и износостойкости карбидосталей предложено в качестве связки использовать стали со структурой метастабильного аустенита. Концентрационная неоднородность, характерная для

Таблица 4.10. Составы карбидосталей

№ п/п	Содержание, %					
	TiC	Fe	Cr	Ni	Mo	C
1	39,0	42,7	11,7	7,3	–	–
2	52,0	33,7	8,6	5,7	–	–
3	32,5	63,0	2,5	–	2,0	–
4	33,0	64,2	–	–	2,6	0,2
5	35,0	60,8	1,9	–	1,91	0,39
6	40,0	57,4	0,85	–	1,5	0,24
7	25,0...35,0	61,0...70,0	1,7...20	–	1,75...2,02	0,36...0,41
8	30,0...50,0	43,0...60,0	6,0...8,4	–	0,5...0,7	0,6...0,84
9	30,0...50,0	42,0...59,0	2,0...2,8	1,0...1,4	4,0...5,6	0,75...1,05
10	30,0...50,0	33,0...47,0	9,0...13,0	7,5...10,5	–	0,05...0,07
11	32,5	63,9	1,8	–	1,8	–
12	39,0	42,7	11,0	7,3	–	–
13	52,0	33,7	8,6	5,7	–	–

порошковых материалов с метастабильным аустенитом связки, обеспечила высокую износостойкость карбидосталей при абразивном и усталостном изнашивании.

Большинство стальных связок содержит значительное количество хрома, никеля, молибдена, углерода. Эти элементы обеспечивают хорошую смачиваемость карбидных зерен стальным расплавом и высокие механические свойства карбидосталей. Уменьшение содержания углерода в стальной связке влечет за собой некоторое увеличение прочности на изгиб. Применение хрома следует ограничить до 10 %, поскольку более высокое содержание хрома приводит к повышению твердости и хрупкости карбидостали. В то же время для повышения окалиностойкости в стальную связку необходимо вводить 18...19 % Cr. Никель в стальной связке благоприятно влияет на вязкость карбидостали.

Легирование стальной связки, содержащей 13,0...13,6 % Mn, никелем (до 2 %), молибденом (до 8 %) и хромом (до 4 %) способствует повышению прочностных и пластических свойств.

Введение меди до 2 % в стальную связку Х12М, Х4Н2М8 приводит в процессе отпуска карбидосталей к дисперсионному твердению. Увеличение содержания меди в карбидосталях сверх 2 % ведет к менее заметному влиянию дисперсионного твердения на твердость материалов, что связано с выделением в них мягкой фазы на основе меди.

4.3. ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРОШКОВЫХ ДЕТАЛЕЙ

Основным потребителем порошковых изделий за рубежом и в России по-прежнему является автомобильная промышленность, использующая седла клапанов, гнезда клапанов, гильзы, кулачки зубчатые, шестерни коленчатых и кулачковых валов и других деталей. В ближайшие годы в США удельный вес порошковых деталей в автомобиле возрастет в 1,5 раза за счет применения в двигателях порошковых шатунов.

На долю крупных компаний-производителей порошковых деталей, имеющих объемы продаж не менее 50 млн долл., приходится сегодня 53,8 % мирового объема продаж. Автомобилестроительные компании, как основные потребители порошковой продукции, выдвигают ряд ключевых требований к своим поставщикам. Поставщики автомобилестроительных компаний должны быть признаны на рынке, быть в состоянии осуществлять конструкторские разработки и создавать новые технологии производства, механической обработки и т. п. Всем этим требованиям могут соответствовать только крупные компании с достаточным уровнем прибыли, который позволяет им вкладывать значительные средства в техническое развитие. Например, компания «ЖКН Синте Метлз», владеющая 12%-ным сектором мирового рынка порошковых деталей, реинвестирует в научно-технологические исследования около 5 % средств, вырученных от продаж. Руководители компании утверждают, что при меньших инвестициях в развитие существует опасность потерять рынок, обслуживающий автомобильные гиганты.

Развитие порошковой металлургии, помимо увеличения объемов производства порошковой продукции, повышения механических и эксплуатационных характеристик, идет и по пути все большего усложнения конструкций деталей.

Методами ГИП и холодного изостатического прессования (ХИП) производят детали с закрытой внутренней полостью, внутренней резьбой и шпоночными пазами. В Швеции методом ХИП производят вкладыши автомобильных двигателей массой до 3,5 кг. ГИП применяют для изготовления деталей из низкоуглеродистых, жаропрочных, нержавеющих и инструментальных сталей.

В Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова разработан процесс прессования, при котором при ограниченных давлениях прессования уплотнение материала инициируется развитием в нем больших сдвиговых деформаций, что по-

зволяет при достаточно низком уровне давлений прессования, по сравнению с другими схемами прессования, значительно повысить сложность и плотность прессовок, например, для композиций на основе железа достигается плотность до 100 %.

В Донском государственном техническом университете разработана технология соединения разнородных порошковых материалов, а также деталей сложной конфигурации, локально упрочненных пропиткой или оплавлением (рис. 4.3).

В Научном центре порошкового материаловедения разработаны технологии изготовления широкой номенклатуры деталей сложной формы из метастабильных, фосфорсодержащих и карбидосталей с использованием активации спекания путем механического легирования порошков, инфильтрации (рис. 4.4).

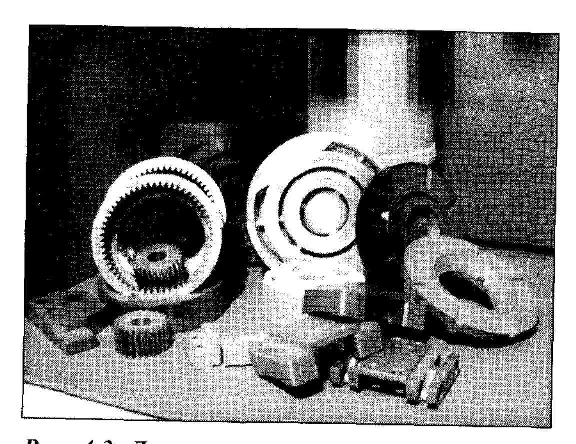


Рис. 4.3. Детали с макронеоднородной структурой

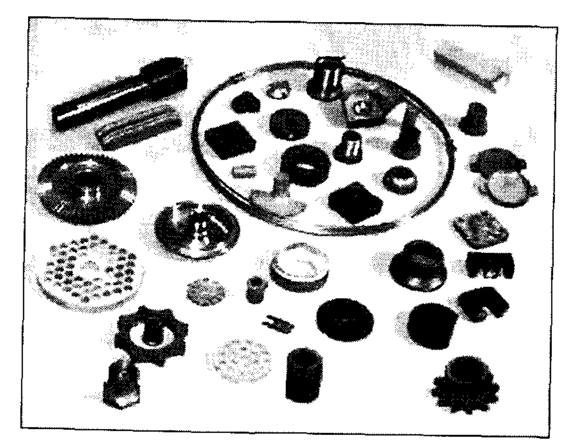


Рис. 4.4. Порошковые детали

В Южно-Российском государственном техническом университете разработан способ получения горячедеформированных биметаллических порошковых материалов на основе железа с поверхностным слоем из дисперсноупрочненного материала Cu–Al_2O_3, включающий в себя нанесение слоя Al_2O_3 на частицы медного порошка путем разложения алюминатного раствора, механическое активирование порошковой шихты в высокоэнергетической мельнице, формование биметаллической заготовки, ее спекание и последующее горячее доуплотнение.

Международные ассоциации порошковой металлургии регулярно присуждают премии

за лучшие порошковые изделия. Круг призеров американской (MPIF) и японской (JPMA) ассоциаций в 1999 г. достаточно широк – от деталей автомобильного двигателя до спортивных товаров [11, 12].

Например, компания «Стекпоул Лтд» (Канада) получила приз за изготовление ряда ведущих и ведомых шестерен из порошковой стали для двигателя «Chrysler 2,4L» (рис. 4.5). Технология изготовления таких шестерен предусматривает избирательное уплотнение до 7,8 г/см^3 боковых поверхностей зубьев, последующее науглероживание и закалку деталей. Компания произвела более двух миллионов порошковых шестерен для замены шестерен из ковкого чугуна, что обеспечило существенное снижение стоимости.

Компании «Кэйстоун Паудерз Метл Ко» приз присужден за деталь из нержавеющей стали 7-го класса сложности по AGMA – ведомую шестерню силового привода автомобиля (рис. 4.6). Изготовленная из нержавеющей порошковой стали деталь, имеющая плотность не ниже 6,4 г/см^3, предел текучести не ниже 207 МПа, твердость 61 HRB, работает в сопряжении с шестерней, выполненной также из порошковой нержавеющей стали. Детали, выпущенные в количестве более миллиона штук, заменили стальные обкатанные шестерни при значительной экономии затрат.

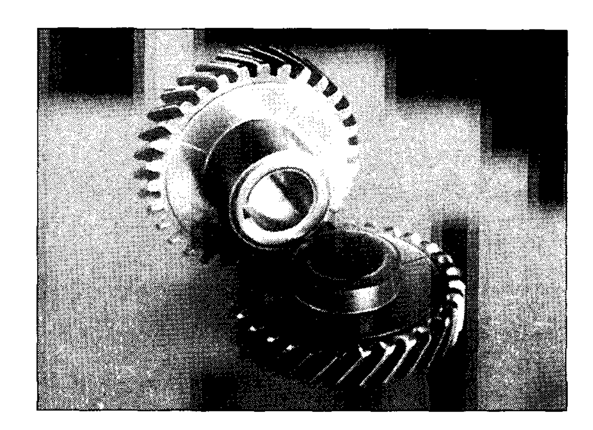


Рис. 4.5. Ведущая и ведомая шестерни двигателя «Chrysler 2,4L»

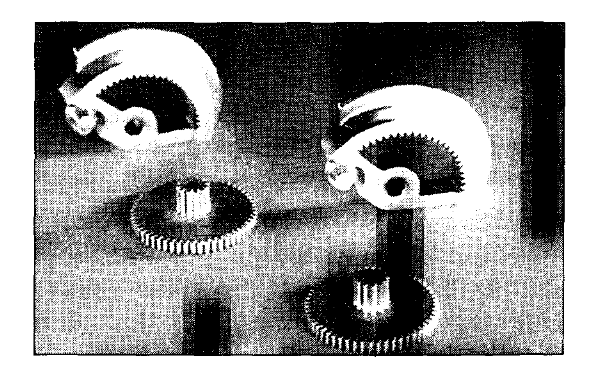


Рис. 4.6. Ведомая шестерня силового привода автомобиля

Нержавеющие порошковые стали отмечены наградами и по категории изделий, изготовленных методом инжекционного формования. Две награды получила компания «Филипс МИМ» за корпус и полые вставки из нержавею-

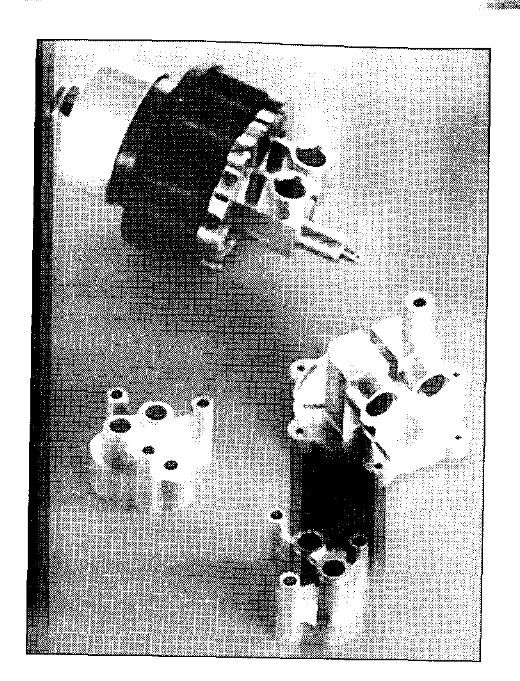


Рис. 4.7. Корпус и полые вставки для насоса

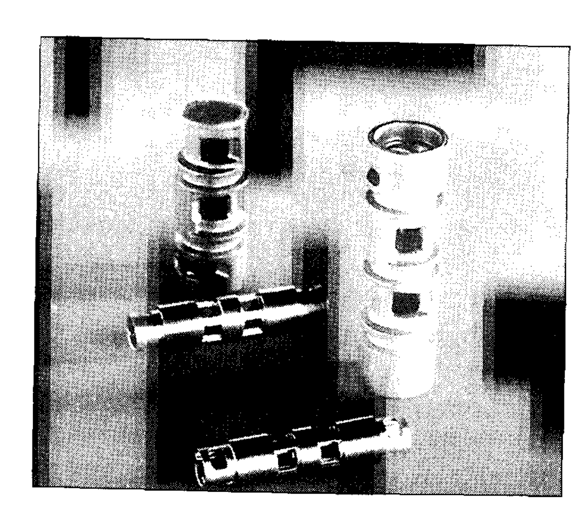


Рис. 4.8. Шпулька и запорная трубка балансировочного клапана двигателя душевого устройства

щей стали для насоса, существенно упрощающие конструкцию и уменьшающие его общие размеры (рис. 4.7). «Гран При» получен фирмой «Карпентер-Парматех» за шпульку из нержавеющей стали 17-4PH и запорную трубку балансировочного клапана давления душевого устройства (рис. 4.8).

Награды по категории изделий из порошковых сталей получили компании «Бэджис-Нортен Мануфактуринг Ко» за развилочный узел для двигателей «Caterpillar», полученный спеканием с последующей закалкой (рис. 4.9), и компания «Клоус Жиа энд Продактс» за деталь двигателя «GM Mark VI V-8» (рис. 4.10).

Итальянской компании «МГ Минижиас Спа» приз присужден за кривошипное устройство, противовес и эксцентрическую шестерню для механического лобзика (рис. 4.11).

По категории перспективных материалов награда присуждена компании «Крупп Технологиес» за режущий инструмент из инструментальной стали для машин, предназначенных для переработки пластмассовых и деревянных поддонов, в которых могут находиться гвозди (рис. 4.12).

Тенденции к усложнению деталей, изготовляемых порошковой металлургией, наглядно проиллюстрированы на выставке «PM' TEC-2001» в Новом-Орлеане [12, 13].

Награда присуждена узлу коробки планетарной передачи (рис. 4.13), выполненному «Стекпоулс Кэриэ Системс Дивижен» (Канада). Порошковый узел используется в автомобилях серии 800-Sierra, Silverado, Suburban, Escalade и Corvette, заменяя водило из литого чугуна, и состоит из паукообразной ступицы, выполненной из низколегированной стали, и сцепной муфты, выполненной из медистой стали. Две части

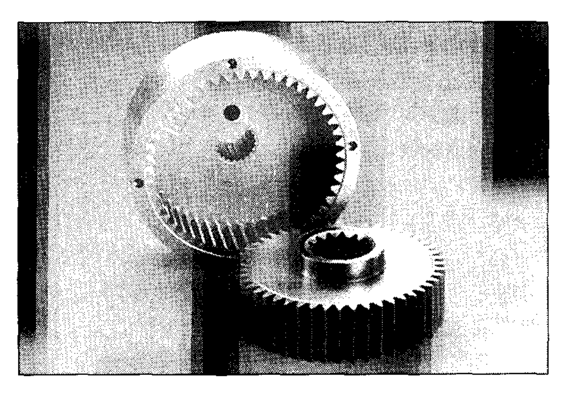


Рис. 4.9. Развилочный узел двигателей «Caterpillar»

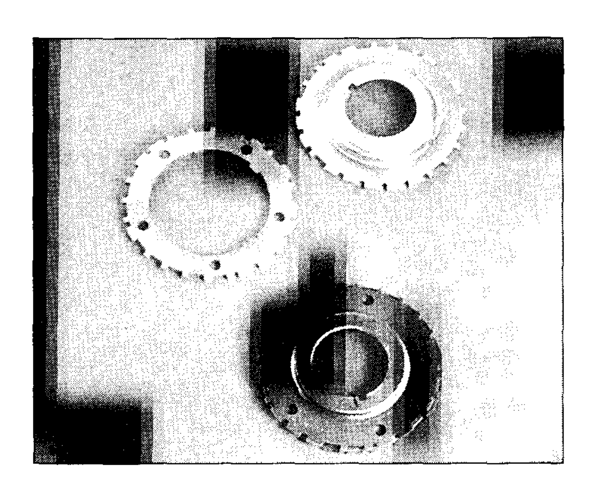


Рис. 4.10. Деталь двигателя «GM Mark VI V-8»

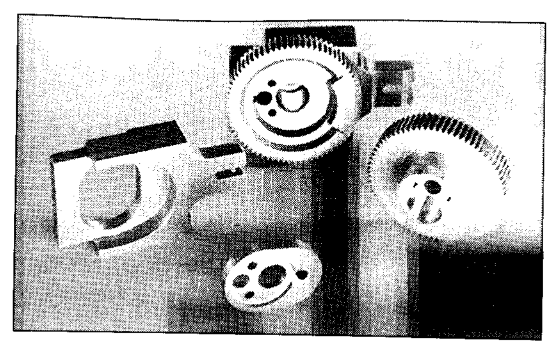


Рис. 4.11. Кривошипное устройство, противовес и эксцентрическая шестерня механического лобзика

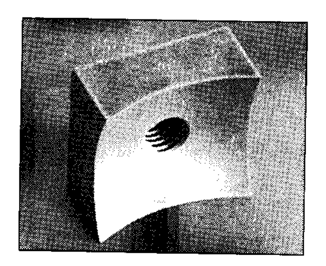


Рис. 4.12. Режущий инструмент для машин переработки пластмассовых и деревянных поддонов

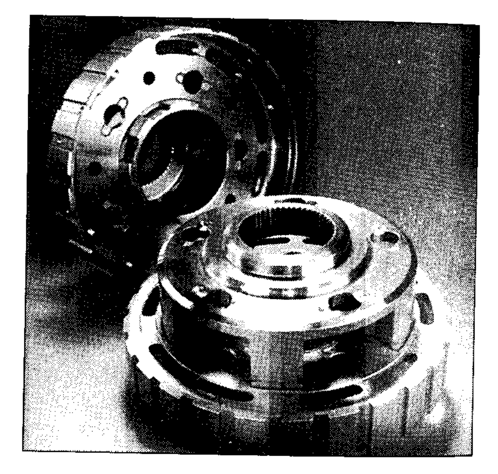


Рис. 4.13. Узел коробки планетарной передачи автомобиля

спечены в один блок. При пропитке медью паукообразная ступица имеет предел прочности на растяжение 758 МПа с твердостью 25 HRC. Сцепная муфта имеет предел прочности на растяжение 448 МПа и твердость 85 HRB. После спекания проводится ряд дополнительных операций, включая определение размера, обточку ЧПУ, прошивание отверстий, поперечное сверление отверстий и снятие заусенцев.

Компания «ФМС Корпорейшн» (США) получила награду за шаровую направляющую из нержавеющей стали (рис. 4.14).

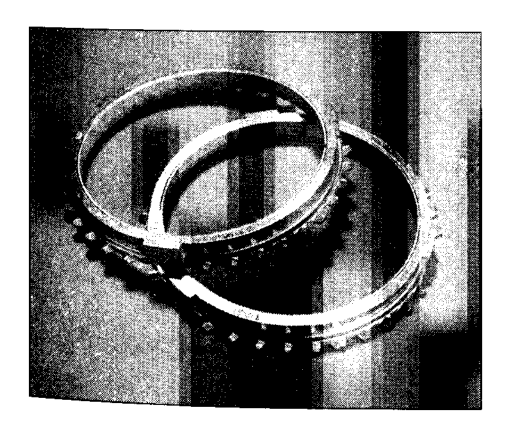
Большой приз получила «Синтерсталь ГмбХ» из Фюссена (ФРГ) за кольцо синхронизатора для ручной передачи, полученное горячим прес-



Рис. 4.14. Деталь шаровой направляющей

сованием (рис. 4.15). Часть кольца, выполненная из закаленной стали, имеет предел прочности на растяжение 850 МПа. Износостойкое покрытие из бронзового и латунного порошков с кремнеземом и графитом, спеченное в лист толщиной 0,4 мм, приваривается конденсаторной сваркой на конус кольца. Кольцо действует как фрикционная муфта, синхронизируя скорость вращения шестеренок в ручной передаче переключения.

«Катерпилер, Инк'с Эдвансид Компактинг Текнолоджи Груп» (США) получила приз за втулку передачи промежуточного вала (рис. 4.16). При



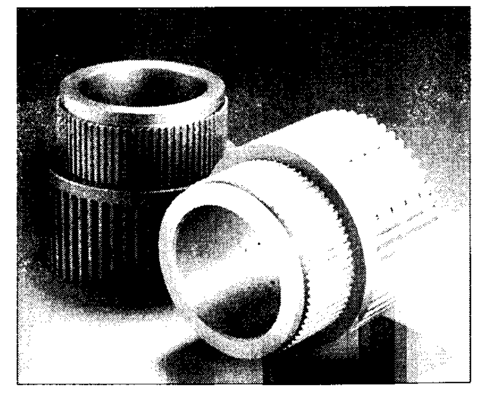


Рис. 4.15. Кольцо синхронизатора ручной передачи переключения

Рис. 4.16. Втулка передачи промежуточного вала колесных погрузчиков, транспортных тягачей и трелевочных тракторов

массе 3,6 кг втулка работает в узле «диапазона включения», который используется в коробке передач с переключением скоростей под нагрузкой, установленной в колесных погрузчиках Caterpillar, транспортных тягачах и трелевочных тракторах. Узел состоит из юбки и втулки, полученных при спекании.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о непрерывном подъеме мировой порошковой металлургии как в количественном, так и в качественном отношении. Есть все основания надеяться, что такой подъем сохранится и в будущем, в том числе и в России, в которой для развития порошковой металлургии необходим подъем машиностроения.

Для дальнейшего увеличения объема производства порошковых изделий необходимы следующие мероприятия:

– разработка и увеличение роли стандартов в международном масштабе;

– усиление имиджа порошковой металлургии как высокотехнологичного процесса;

– увеличение объема научных исследований и опытно-конструкторских разработок по сравнению с конкурирующими технологиями;

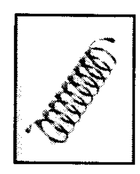
– увеличение обмена информацией с использованием системы ИНТЕРНЕТ;

– повышение профессионального и образовательного уровня работников, занимающихся порошковой металлургией;

– целевая подготовка кадров.

5

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ



В настоящем разделе рассматриваются результаты приоритетных исследований по созданию новых материалов, включающих стали и сплавы различных назначений: жаропрочные, высокопрочные, интерметаллиды, нержавеющие стали, стали для магистральных трубопроводов, конструкционный металл для атомной энергетики и др. Значительное число работ посвящено сплавам с особыми физическими свойствами. Если рассматривать конструкционные материалы, то за период с 1996 по 2000 гг. в результате реализации Федеральной подпрограммы «Новые материалы» прочность материалов в сопоставимых единицах увеличилась в 1,5–2 раза, модули упругости – в 2–2,5 раза, температура эксплуатации низкотемпературных материалов – в 1,5 раза, а высокотемпературных – в 1,13 раза. (Данные Министерства промышленности, науки и технологий РФ.)

Оборонный и аэрокосмический комплексы являются одними из главных потребителей новых материалов и в первую очередь конструкционных. Новые материалы позволяют увеличить ресурс двигателей, повысить отношение тяги двигателей к их массе, снизить расход топлива и, главное, обеспечить безопасность полетов. По мнению акад. РАН И. Н. Фридляндера, российские конструкционные материалы на основе алюминиевых сплавов являются лучшими в мире по характеристикам вязкого разрушения. Оригинальность решения заключается в том, что допускается появление трещин при одном существенном ограничении. Появившаяся трещина не должна приводить к разрушению конструкции. В соответствии с этой концепцией на крыльях Боинга-747 может появиться трещина длиной 400 мм, но при этом лайнер может выдерживать еще 1000 ч полета. Таким образом, если раньше шла борьба за прочность и пластичность, то теперь добиваются вязкого разрушения.

В настоящее время повышение свойств конструкционных сталей достигается главным образом не легированием (возможности которого в значительной мере исчерпаны), а новыми технологиями, в частности, повышением чистоты металла микролегированием и модифицированием. Введение сотых и тысячных долей процента B, Ca, Ce, La, Ti, Zr, V, Nb, связывающих примеси (C, P, S, N) в наночастицы, обеспечивает существенное повышение свойств.

Комбинация методов порошковой металлургии и механического легирования позволила получить новые типы коррозионностойких сталей

и сплавов на железной основе с повышенным уровнем термо-, жаростойких и механических свойств. Содержательны и перспективны исследования по высокоазотистым композитам и конструкционным сталям. Важны исследования сплавов с памятью и материалов социальной направленности, биосовместимых с живой тканью, для имплантантов, используемых в медицине.

Большие технологические исследования посвящены разработке металлических материалов с нанокристаллической структурой. Эти материалы, обладающие уникальными свойствами, используются практически во всех сферах современных технологий.

Интересны и оригинальны исследования по стойкости конструкционных материалов к воздействию мощных плазменных потоков, по созданию термоэлектрических материалов с высокой эффективностью, полученных методом механохимического синтеза; по взаимодействию электромагнитного излучения с системами на основе нанокристаллических и аморфных материалов.

В изготовлении указанных сталей широко используются современные высокие нанотехнологии, сверхпластичность, механическое легирование, гранульная металлургия, синтез углеродных нанотрубок, получение интерметаллидов и др.

Следует отметить, что наибольшей ценностью и наибольшими успехами характеризуются наши работы, связанные с фундаментальным исследованием. Именно этим сильна наша Высшая школа. Ее фундаментальные исследования успешно конкурируют с исследованиями, выполненными в институтах РАН, в отраслевых институтах и за рубежом.

5.1. ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ

СУПЕРСПЛАВЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

Суперсплавы. Области применения и условия службы

В мировой технической литературе термин «суперсплавы» («Superalloys»), впервые введенный в 1972 г. [1], используется для обозначения жаропрочных и коррозионностойких сплавов на основе Fe, Ni и Co. Тем самым эту группу сплавов терминологически выделяют из общей массы металлических жаропрочных и коррозионностойких материалов, включающих в себя сплавы на основе Mg, Al, Ti и тугоплавких металлов.

В России иногда термин «суперсплавы» используют в более узком смысле для обозначения только никелевых жаропрочных сплавов последних поколений, подчеркивая тем самым особую сложность их химического состава и повышенный уровень служебных свойств.

В данной работе термин использован в своей исконной трактовке, принятой международным техническим сообществом.

Суперсплавы работают в газовых турбинах воздушного, морского, автомобильного транспорта, танковых двигателей, газовых турбинах промышленного назначения (газоперекачивающие станции, электростанции), в ракетных двигателях, в космических аппаратах, атомных реакторах, нефтехимическом оборудовании и т. п.

В основном, суперсплавы применяются как жаропрочные материалы, но около 15...20 % этих сплавов применяются в качестве коррозионностойких материалов в химической, нефтехимической промышленности, тепловой и ядерной энергетике, при производстве стекла, бумажной пульпы и средств борьбы с загрязнением окружающей среды.

Жаропрочные суперсплавы в 90-е годы XX в. составляли 40...50 % от массы конструкций газовых турбин: газотурбинных установок (ГТУ) и газотурбинных двигателей (ГТД). По прогнозам, к 2010 г. эта доля упадет до 30 %, так как около 15 % придется на новые классы материалов – интерметаллиды (алюминиды) никеля и титана. В расчете на 1 кВт мощности газовой турбины в ней имеется примерно 100 г суперсплавов. При подъеме температуры на входе турбины рост КПД составляет примерно 3,3...3,8 % (абс.) на каждые 100 градусов. В связи с этим температура рабочих газов на входе в турбину непрерывно повышается. Если на промышленных газотурбинных установках ГТУ-2,5П на основе авиадвигателя Д-30 (год сертификации двигателя – 1967 г.) эта температура была 648...753 °C, то на установках ГТУ-16П и ГТУ-25П на основе двигателя ПС-90А (год сертификации двигателя – 1992 г.) она возросла до 1167...1172 °C, а в самом двигателе ПС-90А – до 1367 °C.

Основными узлами газовых турбин, в которых используются суперсплавы, являются: камеры сгорания и переходные узлы, направляющие (сопловые) лопатки, рабочие лопатки, турбинные диски.

Камеры сгорания. В них горит топливно-воздушная смесь, достигая температур выше 1650 °C. Тонкий слой холодного воздуха, продуваемого компрессором через охлаждающие полости, защищает материал камеры сгорания и разница в температуре металла и пламени может превышать 850 °C. Стенки камеры должны выдерживать температурные перепады при пуске и остановке турбины. При этом возникают термические напряжения и процессы малоцикловой усталости (МЦУ) и ползучести, вызванные перепадом давления внутри и вне камеры. Т. е. суперсплавы здесь должны обладать низким коэффициентом термического расширения (КТР), хорошим сопротивлением МЦУ и ползучести при температурах 800...1000 °C, хорошей деформируемостью и свариваемостью.

Направляющие (сопловые) стационарные лопатки. Эти лопатки на выходе из камеры сгорания ускоряют горячий рабочий поток газов и разворачивают его под нужным углом для входа в рабочую часть турбины. Так как здесь работы газ не совершает, то его температура снижается только за счет подаваемого компрессором воздуха, а так как температура газов превышает температуру плавления металла лопаток, требуется их охлаждение. Равномерное охлаждение практически неосуществимо, и в лопатках возникают термические напряжения, вызывающие МЦУ и усталостное растрескивание. Давление потока газов вызывает высокотемпературную ползучесть металла, который должен обладать высоким сопротивлением ползучести.

Рабочие лопатки. Эти лопатки служат для превращения кинетической энергии газов в работу турбины – ее силовых устройств и привода компрессора. Они состоят из лопасти (пера) и замка («ласточкина хвоста»), закрепляющего лопатку в ободе турбинного диска. Часто лопатки имеют еще и промежуточный участок – «голень». Между «голенями» помещают устройства для гашения колебаний лопаток. В конструкциях лопаток предусматриваются конвекционное и пленочное охлаждение. Перепад температур между газом и лопатками здесь ниже, чем в случае сопловых лопаток.

Рабочие лопатки, в отличие от сопловых, испытывают сильные центробежные нагрузки. Центробежное ускорение на полувысоте лопатки в 10...100 тыс. раз превышает ускорение силы тяжести. В промышленных ГТУ центробежные напряжения в лопатках составляют около 70 МПа, а в авиадвигателях – около 250...300 МПа. Эти напряжения вызывают высокотемпературную ползучесть материала лопаток.

Перемещение рабочих лопаток в пространстве с прерывистым газовым потоком в зоне сопловых лопаток может вызвать явление многоцикловой усталости, а необходимость пуска и остановки авиадвигателя приводит к малоцикловой усталости, при которой в большинстве случаев разрушение проходит по телу зерна.

Современные двигатели характеризуются высокой интенсивностью изменения температуры газа при запусках, увеличением частоты вращения

в полете и при сбросах, что резко увеличивает различие в скоростях нагрева и охлаждения лопаток.

Перепады температур в лопатках вызывают при этом термомеханическую усталость, определяющую характер разрушения этих лопаток. Поскольку она проявляется в виде трещин по границам зерен, ориентированных поперек от нагружения в металле с равноосной микроструктурой, основным направлением повышения долговечности лопаток является переход на лопатки с направленной и монокристаллической структурой.

Таким образом, материал для рабочих лопаток должен хорошо сопротивляться ползучести, МЦУ, газовой коррозии и окислению, иметь высокие пределы прочности и текучести, иметь хорошую вязкость.

Турбинные диски. В этих дисках действуют радиальные центробежные и тангенциальные растягивающие усилия. Пуски и остановки вызывают в дисках явление МЦУ. Число циклов до разрушения определяется при этом как зарождением трещин размером 0,8 мм, так и ростом этих трещин под действием циклических нагрузок. Обозначается это число циклов как $N_{0,8}$. Работают диски обычно при температурах 650 °С, а в современных авиадвигателях до 750 °С. Разрушаются диски, когда уровень напряжений приближается к $0,9\,\sigma_в$.

Таким образом, материал для дисков должен обладать высокой долговременной прочностью при температурах порядка 650...750 °С, иметь высокую вязкость разрушения при этих температурах и хорошее сопротивление МЦУ.

Основными служебными характеристиками жаропрочных сплавов являются: длительная прочность, длительная ползучесть, длительная пластичность, надежность (вероятность неразрушения).

Длительная прочность. Под этим термином понимается либо долговечность ($\tau_р$), т. е. время до разрушения в условиях ползучести при данной температуре (T) и данной нагрузке (σ), либо предел длительной прочности – напряжение разрушения при данной температуре и данном времени (σ_{100}^{650} – предел длительной прочности при 650 °С за 100 ч).

Долговечность (в часах) связана с температурой и нагрузкой [2]:

$$\lg\tau_р = a - n\cdot\lg\sigma + m\cdot\lg T + b/T - c\sigma/T. \qquad (5.1)$$

Для суперсплавов $m = 0...2$; $n = 3$; $b = (25...35)\cdot 10^3$ К; $c = 5...9$ К/МПа.

В среднем для никелевых суперсплавов $b = 31\,000$ К и $c = 7$ К/МПа, величина a для традиционных дисковых сплавов лежит в пределах (–23...–22,5), а для лопаточных и современных дисковых сплавов в пределах (–20,5...–20).

Длительная ползучесть. Ее характеризуют либо временем (τ_ε) накопления заданной величины деформации ε (%) при данной температуре и данной нагрузке, либо пределом ползучести – напряжением, при котором при данной температуре за данное время достигается заданная деформация ($\sigma_{0,2/100}^{650}$ – предел длительной ползучести при 650 °С и деформация 0,2 % за 100 ч).

Зависимость τ_ε от T и σ так же, как и для $\tau_р$, описывается выражением (5.1), имея те же значения коэффициентов b и c. Величина коэффициента a для τ_ε меньше, чем для $\tau_р$. Так, при $\varepsilon = 0,5$ % величина a для $\tau_{0,5}$ примерно на 0,3...1,0 меньше, чем для $\tau_р$.

Длительная пластичность. Она характеризует деформацию разрушения ($\varepsilon_р$, %) при заданных температуре и нагрузке. Связь этих величин описывается выражением

$$\lg\varepsilon_р = a + n\cdot\lg\sigma + m\cdot\lg T + b/T - c\sigma/T. \qquad (5.2)$$

Интересно, что при $T = \mathrm{const}$ кривая зависимости $\varepsilon_р$ от $\tau_р$ проходит через минимум.

Надежность. Надежность, или вероятность неразрушения (l, %) показывает, какой процент неразрушенных образцов данного материала останется к данному моменту времени при данной температуре и данной нагрузке образцов.

Надежность материала наряду с так называемым «человеческим фактором» и рядом других факторов определяет надежность работы ГТУ и ГТД, которая в отечественных ГТД отстает от мирового уровня. Так, надежность вылетов самолетов ИЛ-96-300 с двигателем ПС-90А составила в 1997 и 1998 гг. соответственно 98,22 и 98,85 %, в то время как в 1997 г. надежность вылетов самолетов с двигателями CFM-56 (кооперация фирм «Snecma» – Франция и «GE» – США) составила 99,97 %.

Надежность материала логнормально зависит от его долговечности и при среднем значении логарифма долговечности ($\overline{\lg\tau_р}$) составляет всего 50 %. Значения $l > 50$ % обеспечиваются при $\lg\tau_р < \overline{\lg\tau_р}$, когда надежность оценивается из выражения

$$l = 50\cdot[1 + \Phi(\Delta/S)], \%, \qquad (5.3)$$

где Φ – интеграл Гаусса; $\Delta = \overline{\lg\tau_р} - \lg\tau_р$; $S = S(\lg\tau_р)$ – среднее квадратичное отклонение.

Чем меньше величина $S(\lg\tau_р)$, тем при данном значении Δ надежнее материал. А величина S, в свою очередь, определяется физической

и химической однородностью материала. Отсюда одной из важнейших задач металлургии суперсплавов является повышение их физической и химической однородности: при $\Delta/S = 1$ надежность $l = 84{,}13\ \%$; при $\Delta/S = 2 - l = 97{,}73\ \%$; при $\Delta/S = 3 - l = 99{,}87\ \%$; а при $\Delta/S = 4 - l = 99{,}997\ \%$.

Для каждого материала дисперсия логарифма долговечности $S^2(\lg\tau_p)$ имеет минимум при определенной температуре и определенной долговечности, т. е. каждый материал имеет рациональный с точки зрения надежности режим работы.

Наряду с указанными характеристиками для суперсплавов имеют важное значение и такие свойства, как кратковременный предел прочности (временное сопротивление) – $\sigma_в$, физический и условный предел текучести – $\sigma_т$, $\sigma_{0,2}$, предел выносливости при симметричном повторном изгибе при вращении образца – σ_{-1}. Уровень всех этих свойств за время развития металлургии суперсплавов непрерывно увеличивается.

История суперсплавов началась с 1929 г., когда впервые в известный нихром 80/20 были добавлены Ti и Al (Бедфорд, Пиллинг, Мерика), но основной толчок к развитию этих сплавов был дан с появлением реактивной авиации. На первых реактивных двигателях стояли лопатки из аустенитных нержавеющих сталей с очень малым ресурсом долговечности. К 1941 г. в Англии для двигателя «Бритиш Уиттл» был разработан сплав на основе никеля Nimonic 75 (нихром 80/20 + 0,4 % Ti + 0,10 % C). Через год появился сплав Nimonic 80 с более высоким содержанием титана, а затем и Nimonic 80A с 2,4 % Ti и 1,4 % Al, впервые дисперсноупрочненный выделениями γ'-фазы – $Ni_3(Al, Ti)$. Этот сплав явился прототипом первого российского жаропрочного сплава ХН77ТЮ (ЭИ437).

За разработку сплавов Nimonic инженер Гриффит был удостоен в Англии рыцарского титула.

Особенность γ'-фазы в том, что она, во-первых, по типу решетки (ГЦК) и ее размерам близка к γ-матрице твердого раствора, во-вторых, ее прочность увеличивается с ростом температуры, в-третьих, имея в чистом виде состав Ni_3Al, она может быть легирована Ti, Hf, Ta, Nb, Mo, W и т. д., что повышает ее прочность. С тех пор все суперсплавы на никелевой основе упрочняются γ'-фазой. В современных сплавах содержание γ'-фазы достигает 60 % и выше. В 1970 г. был открыт «гафниевый эффект»: повышение прочности и пластичности сплавов за счет увеличения доли γ'-фазы и закручивания границ зерен.

Другим направлением повышения качества никелевых сплавов была стабилизация карбида МС тугоплавкими металлами (W, Ta), что затрудняло формирование карбида $Cr_{23}C_4$, удерживало Cr в растворе и обеспечивало защиту сплава от высокотемпературной коррозии.

Наряду с совершенствованием состава сплавов шел и быстрый прогресс в технологии их получения. Очень быстро (с начала 50-х годов XX в.) на смену открытой плавке для большинства сплавов пришли процессы спецэлектрометаллургии: выплавка в вакуумных индукционных печах (ВИП) или в плазменных печах с керамическим тиглем (ППКТ) с последующими рафинирующими переплавами – ВДП, ЭЛП, ЭШП, ПДП. В 1981 г. в США был разработан процесс вакуумного дугового двухэлектродного переплава (VADER-процесс), позволивший получать металлы с высокой степенью химической и физической однородности, мелким равноосным зерном и высокой степенью технологической пластичности. Ко второй половине 60-х годов XX в. технологическая пластичность стала лимитирующим звеном разработки новых сплавов. Легирование сплавов с целью повышения их эксплуатационных характеристик достигло такой степени, что из-за очень низкой пластичности и узкого диапазона температур деформации слитков, включая слитки ВДП, ЭЛП, ЭШП и ПДП, их уже практически невозможно было деформировать. Кроме того, в этих слитках новых высоколегированных сплавов с грубой столбчатой структурой наблюдалась сильная дендритная ликвация и большой разброс в механических свойствах.

В связи с этим за рубежом уже в конце 60-х годов («Pratt and Whitney Aircraft», Канада), а в России с начала 70-х годов (ВИЛС) начались работы по порошковой (гранульной) технологии получения заготовок и изделий из этих сплавов.

Основные системы суперсплавов и природа их упрочнения

Из пяти основных механизмов упрочнения суперсплавов – твердорастворного, дисперсного (дисперсионного), зернограничного, деформационного и текстурного – от природы сплава зависят первые три. В двух первых случаях упрочнение объясняется действием внутренних напряжений, возникающих в результате внедрения в упругую матрицу либо растворенных атомов (твердорастворное упрочнение), либо частиц второй фазы. Если частицы второй фазы выделяются из твердого раствора при старении, то они называются «преципитатами», а упрочнение – дисперсионным. Если же дисперсные частицы искусственно вводятся в сплав, то они называются «дисперсоидами», а упрочнение – дисперсным. В этом втором случае речь идет об искусственных компо-

зиционных материалах типа ТД-никеля, упрочненных частицами оксидов ThO_2, Y_2O, Al_2O_3 и т. п. В первом же случае речь идет о классических суперсплавах.

Никелевые сплавы

В настоящее время никелевые сплавы составляют основную массу суперсплавов для лопаток и дисков. Именно они должны обеспечивать работоспособность и надежность авиационных двигателей с ресурсом 20...50 тыс. ч и промышленных турбин с ресурсом 100 тыс. ч.

Упрочнение этих сплавов идет, главным образом, по дисперсионному механизму за счет выделения частиц γ'-фазы состава Ni_3Al (в сплавах с Al без Ti) и $Ni_3(Al, Ti)$ в сплавах с Al и Ti. В сложнолегированных сплавах в нее могут входить и другие элементы. С повышением концентраций Al и Ti и при соответствующем росте объемной доли γ'-фазы и прочности сплава снижается температура солидуса и растет температура сольвуса (растворения γ'-фазы в γ-матрице), т. е. сужается температурный интервал существования чистого γ-раствора, пригодный для горячей деформации металла. В зависимости от величины этого интервала никелевые сплавы делятся на деформируемые, труднодеформируемые и недеформируемые.

По способу получения заготовок и изделий они делятся на деформируемые, литые и порошковые (гранульные).

Легирующие элементы в этих сплавах можно разбить на три группы:
– Co, Fe, Cr, Mo, W по преимуществу образуют с Ni γ-матрицу с решеткой ГЦК;
– Al, Ti, Nb, Ta, Hf входят в состав преципитата γ'-фазы;
– B, C, Zr – зернограничные элементы.

Кроме того, выделяют две подгруппы элементов: карбидообразующие (Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf) и оксидообразующие (Cr, Al). Именно поверхностные пленки оксидов Cr и Al защищают металл от газовой коррозии.

Никелевые сплавы на базе γ-матрицы допускают широкие пределы легирования без нарушения фазовой стабильности, что очень важно, так как большинство легирующих относятся к α-образующим элементам. Общее содержание этих легирующих элементов должно находиться в определенных пределах порядка 24...26 %. Поэтому при упрочнении сплавов за счет дисперсионного механизма с увеличением доли γ'-фазы при росте содержания Al и Ti следует уменьшать сумму $Cr + Mo + W + Nb$. Чтобы при этом сохранить и даже усилить механизм твердорастворного

упрочнения за счет увеличения содержания Mo и W, приходится снижать содержание хрома. В новейших сплавах хром снижен до 8...12 %, а в лопаточных сплавах типа RSR (фирма «Pratt and Whitney Aircraft», Канада) даже до нуля при сумме $Mo + Al$, $Mo + Ta + Al$, $Mo + W + Al = 26...27$ % и $Al = 6...8$ %.

В связи с этим последнее время активно разрабатываются сплавы с высоким рением (до 10 %), так как рений, будучи элементом с гексагональной решеткой типа A3, легко переходящей в решетку ГЦК, упрочняет твердый раствор γ-матрицы без опасности появления α-фазы и замедляет диффузию легирующих в матрице.

В твердом растворе γ-матрицы обычно присутствуют Co, Fe, Cr, Mo, W, Ti, Al, Nb. При этом наивысшую упрочняющую способность имеют Mo, W и Al, однако роль Al невелика, так как основная его масса связана в γ'-фазу.

Еще одной особенностью γ'-фазы, кроме указанных выше, является ее пластичность, что не дает ей стать источников разрушения в отличие от таких хрупких фаз, как σ-фаза.

Форма частиц γ'-фазы зависит от степени несоответствия ее параметров параметру матрицы. При несоответствии порядка 0...0,2 % образуются сферические частицы, при несоответствии порядка 0,5...1,0 % – кубические, при несоответствии больше 1,25 % – пластинчатые. В свою очередь, несоответствие является функцией состава матрицы и преципитата.

Некоторую роль в упрочнении никелевых сплавов играют и карбиды типа MC (TiC, HfC и т. д.).

В общем виде основные требования при создании никелевых сплавов сводятся к следующему.

1. Для низкотемпературной прочности растворимые добавки должны обеспечивать большое размерное несоответствие, преципитаты должны быть крупными, когерентными матрице, с большим несоответствием решетке матрицы, зерно должно быть мелким.

2. Для высокотемпературной прочности растворимые добавки должны обеспечивать большое размерное несоответствие, преципитаты должны быть когерентны матрице, но быть мелко- и сверхмелкодисперсными (< 0,1 мкм), зерно при температурах выше $0{,}5T_{пл}$ должно быть мелким.

3. Для сопротивления ползучести кристаллическая структура должна быть плотноупакованной и устойчивой до $T_{пл}$, растворимые добавки должны обеспечивать высокий модуль упругости и низкий коэффици-

20 – 6928

ент диффузии в матрице; преципитаты должны быть некогерентными матрице, мелкими и сверхмелкими, с низким размерным несоответствием, иметь высокую объемную долю; дисперсоиды (и волокна в композитах) должны быть термодинамически устойчивы в матрице, иметь высокую объемную долю и быть (дисперсоиды) мелко- и сверхмелкодисперсными; зерно должно быть крупным, в ряде случаев вплоть до монокристаллической структуры.

Кроме того, к этим сплавам предъявляются высокие требования по чистоте от вредных примесей. В США установлены следующие верхние границы, % (масс.): Bi – $5 \cdot 10^{-6}$; Te, Se, Tl, Cd – $5 \cdot 10^{-4}$; Ag, Pb – $1 \cdot 10^{-3}$; Sb, As – $2 \cdot 10^{-3}$; Cu – $1 \cdot 10^{-2}$; S, P – $2{,}5 \cdot 10^{-3}$.

В последнее время ужесточаются требования к чистоте металла по сере. В ряде случаев (лопаточные сплавы) ее требуется до $1 \cdot 10^{-3}$ %, так как в процессе эксплуатации изделий она переходит в металл из топлива.

Общий недостаток никелевых сплавов – их высокая стоимость, связанная с высокими ценами на их составляющие, в том числе и на никель. В последние годы эти цены были в следующих пределах (тыс. долл./т): никель (электролит.) – 4,5...7,5; никель (карбонильн.) – 14,5...15,0; железо (губка) – 0,7...0,75; железо (карбонильн.) – 10,0...11,0; железо (электролит.) – 6,5...7,0; кобальт – 30,0; хром – 8,0; титан – 2,4...2,5; алюминий – 1,3...1,7; цирконий – 22,0; гафний – 240; вольфрам – 10,0; молибден – 12,0; ниобий – 20,0; тантал – 400...600; рений – 1300...1450.

Железоникелевые сплавы

Достоинством этих сплавов является более низкая стоимость по сравнению с никелевыми из-за меньшего содержания никеля и дорогих легирующих. Никеля в них обычно 25...60 %, железа – 15...60 %. Недостатком же является более низкая температура службы из-за меньшего содержания упрочняющих фаз и более низкой температуры их растворения (сольвуса) в матрице. Механизмы их упрочнения аналогичны таковым в никелевых сплавах, а по типу упрочняющей фазы их можно разделить на три группы:

– сплавы с карбидным, нитридным или карбонитридным упрочнением, работающие до 815 °С;

– сплавы с упрочнением γ'-фазой (типа ХН45Ю, Х-750) для низконагруженных изделий, работающих до 1250...1350 °С;

– сплавы, упрочняемые γ''-фазой (типа IN-718), имеющие высокие свойства от криогенных температур до 650 °С.

Фаза γ' – $Ni_3(Ti, Al)$ стабильна в этих сплавах, если отношение Ti/Al (в ат. долях) более 2. При Ti/Al ≤ 2 фаза становится метастабильной и при выдержке при температурах выше 800 °С переходит в стабильную гексагональную η-фазу типа Ni_3Ti в виде пластин (ламелей), что снижает свойства сплавов.

Интересна γ''-фаза, являющаяся метастабильной формой интерметаллида Ni_3Nb, имеющего стабильную форму гексагональной хрупкой δ-фазы. В свою очередь, γ''-фаза имеет объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку, т. е. упаковку из двух кубов, близких по типу к ГЦК γ'-фазе.

Для получения в сплавах γ''-фазы в них вводят 3...5 % Nb. Так как в этих сплавах содержатся также Al и Ti, то в них выделяется также и γ'-фаза, и упрочнение является комплексным. Соотношение между γ'- и γ''-фазами зависит от конкретного состава.

Выделения γ''-фазы имеют форму дисков диаметром 60 нм и толщиной 5...9 нм. Для слитков рафинирующих переплавов сплавов с γ''-фазой (типа IN-718) характерен дефект «пятнистой ликвации» – скоплений дисков γ''-фазы и игл δ-фазы.

В интервале 650...700 °С превращение дисков $\gamma'' \to \delta$ требует сотен и даже тысяч часов, но резко убыстряется выше 700 °С. Поэтому сплавы с γ''-фазой рассчитаны для работы при температурах до 650 °С и благодаря своей относительной дешевизне остаются перспективными для работы при этих температурах, тем более что в последние годы разработан процесс передела сплавов с γ'- и γ''-фазами, обеспечивающий уровень их прочности, сравнимый с прочностью никелевых сплавов. Это процесс «direct–age processing» («ковка–закалка–старение»), при котором горячая деформация идет при температуре сольвуса (или ниже) η- или δ-фаз и заканчивается закалкой под ковочной нагрузкой с немедленным старением (без гомогенизирующего отжига), что сохраняет ковочную деформацию.

Кобальтовые сплавы

Кобальтовые сплавы используются значительно реже, чем никелевые и железоникелевые (главным образом, по причине высокой стоимости кобальта, которая в 5–6 раз выше стоимости никеля), хотя они и имеют определенные достоинства:

– пологую, без резкого падения как у никелевых сплавов, зависимость длительной прочности от температуры, что обеспечивает их лучшую работоспособность при температурах выше 800...900 °С;

— лучшую стойкость против горячей коррозии в газах ГТД и ГТУ, особенно содержащих серу;

— лучшую свариваемость и сопротивление термической усталости.

Используются эти сплавы как в деформированном, так и в литом виде. За рубежом (США) их используют для рабочих и сопловых лопаток, работающих при 1100...1150 °С, лопаток турбокомпрессоров, изделий из листов, работающих при 700...980 °С.

Упрочнение сплавов достигается комбинацией твердорастворного и дисперсионного (карбидного) механизмов.

Интерметаллидное упрочнение здесь не используется, так как в системе Co—Al отсутствуют интерметаллиды с ГЦК решеткой, а γ'-фаза, устойчивая до 760 °С, получается только в виде сложного интерметаллида $(Ni, Co)_3Al$ при введении в него не менее 28 % Ni. При нагреве выше 760 °С она превращается либо в η-фазу, либо в фазу Лавеса типа A_2B в виде пластинок, снижающих прочность сплава. Упрочнение до 900 °С возможно за счет гексагональной фазы β-Co_3Ta при введении в сплав 15 % Ta и 20 % Ni, но дороговизна тантала делает такие сплавы неконкурентоспособными.

Существенной проблемой в кобальтовых сплавах является фазовый переход от аустенитной β-структуры к гексагональной (ГП) ε-структуре (417 °С при охлаждении, 430 °С при нагреве для чистого кобальта). Cr, Mo, W и Si повышают температуру этого перехода (до 918 °С при 40 % Cr), а Fe, Ni, Mn, V, Ti, Zr, Nb, Ta и C — снижают, т. е. стабилизируют ГЦК структуру. У ГП ε-Co коэффициент деформационного упрочнения в 4 раза выше, чем у ГЦК β-Co, но скорость ползучести с температурой растет быстрее. Сплавы кобальта (стеллиты), не содержавшие добавок, стабилизирующих β-Co, и имевшие ε-структуру, успешно применялись в деталях, работающих на износ.

Для стабилизации ГЦК структуры в сплавы вводят никель, который при 12...15 % увеличивает твердость и прочность сплавов, а при 20 % — длительную прочность.

Твердорастворное упрочнение достигается введением вольфрама (до 15%) и молибдена (до 5...6 %). Хром (20...25 %) придает сплавам коррозионную стойкость и участвует в карбидном упрочнении. Кроме того, для карбидного упрочнения вводят Ti, Zr, Nb, Ta и, естественно, углерод. Диапазон концентраций углерода очень широк: от 0,07 до 0,85 %, но для большинства сплавов лежит в пределах 0,15...0,40 %.

Карбиды в сплавах присутствуют в виде соединений типа M_3C_2, M_7C_3, $M_{23}C_6$, где M — в основном Cr, частично замещенный Co, W, Mo, а также соединений типа M_6C, где M — Co, Cr, W, Ta, Nb, и MC, где M — Ta, Nb, Zr, Ti, Hf.

Распад карбидов M_7C_3 по реакции $2Cr_7C_3 + 9[Cr] = Cr_{23}C_6$ повышает прочность сплавов, но снижает низкотемпературную пластичность. Главным фактором упрочнения является комбинация карбидов MC и $M_{23}C_6$.

Поскольку в кобальтовых сплавах отсутствуют, как правило, Ti и Al, технология их производства не требует сложных вакуумных процессов. Их плавят либо в аргоне, либо вообще на воздухе.

Современные продвинутые никелевые сплавы для лопаток ГТД и ГТУ

Сплавы для лопаток ГТД должны работать при температурах до 1200 °С с деформацией ползучести не выше 0,2...0,5 % при ресурсе 8...10 тыс. ч. В связи с этим создаются не только новые композиции сплавов, но и новые технологии получения литых сплавов — методы направленной кристаллизации.

Методами направленной кристаллизации получают поликристаллические лопатки со столбчатыми зернами, вытянутыми вдоль оси отливки (НК-отливки), монокристаллические (МК) лопатки, состоящие из одного большого зерна, и так называемые «направленные эвтектики» (НЭ) — естественные композиты, армированные волокнами, возникающими в процессе кристаллизации.

Материал таких отливок превосходит материалы отливок с равноосной кристаллизацией (РК) по целому ряду свойств: условному пределу ползучести, мало- и многоцикловой усталости и эксплуатационному ресурсу. Вместе с тем разрабатываются и новые РК-сплавы с высокими свойствами, в частности для двигателей малого ресурса, и высокой рабочей температурой (сплав ЖС16).

Принципиально новым классом РК-материалов являются сейчас сплавы на основе интерметаллида $Ni_3Al(Ti)$: сплавы типа ВКНА-1ЛК и ВКНА-4 [2].

Сплав ВКНА-1ЛК, легированный небольшим количеством Cr и W, на 96 % состоит из гомогенной γ'-матрицы, упрочненной 1,5...2,0 % карбидов MC. При $t \geq 1200$ °С его длительная прочность выше, чем у традиционного сплава ЖС6У, а длительная пластичность (ε_p) при 900...1200 °С в несколько раз выше, чем у ЖС6У.

Сплав ВКНА-4 (9 % Al) — гетерофазная матрица (γ'-фаза + γ-твердый раствор), легированная Mo, Co, Zr с микродобавками B и Y. Упрочня-

ющая фаза – карбиды Zr – расположена по границам зерен (С = 0,15...0,20 %). В сплаве 90 % γ'-фазы, 8 % γ-твердого раствора и 1,5...2,0 % карбидов, измельченных добавками В и Y. Введение γ-фазы повышает пластичность сплава при комнатной температуре по сравнению со сплавом ВКНА-1ЛК (с 2 до 8...10 %). При $t > 1100$ °С долговечность сплава ВКНА-4 превышает долговечность сплава ЖС6У, а длительная прочность у него в 1,7–2,0 раза выше, чем у сплава ВКНА-1ЛК.

При этом следует отметить, что при более низких температурах сплавы ВКНА уступают по свойствам традиционным сплавам.

Большим достоинством сплавов ВКНА является их меньшая стоимость по сравнению с традиционными сплавами за счет более высокого содержания дешевого алюминия и меньшего содержания дорогих легирующих элементов и более низкая (на 8...10 %) плотность, что дополнительно повышает их удельные свойства.

Направленная многозеренная структура (сплавы НК) впервые была получена в 1960 г. Отсутствие границ зерен, перпендикулярных оси внешней нагрузки, повысило прочность материала по сравнению с РК-сплавами. Наряду с традиционными сплавами, в которых можно создавать структуру НК, в России (ВИАМ) применительно к условиям НК разработаны специальные сплавы: ЖС26-НК, ЖС26-ВНК, ЖС32-ВНК. В сплавах ЖС26 по сравнению с традиционными сплавами снижены Cr, Zr и Hf, что сузило интервал кристаллизации и уровень дендритной ликвации, а также повысило температуру растворения γ'-фазы. Лопатки из сплава ЖС26-ВНК получают при более высокой скорости кристаллизации (до 20 мм/мин). При $t = 900...1000$ °С его свойства выше, чем у сплава ЖС26-НК, а при $t = 1100$ °С – ниже.

В сплав ЖС32-ВНК (скорость кристаллизации 10 мм/мин) введены Та и Re (по 4 % каждого). По длительной прочности этот сплав в 1,25–2,0 раза превосходит сплавы ЖС26 и существенно превосходит по ней зарубежные сплавы типа MAR, используемые для рабочих лопаток первой ступени турбин высокого давления.

Монокристаллические (МК) сплавы [2, 3, 4]

Это материал для рабочих лопаток ГТД. В монокристаллических отливках границы зерен, т. е. места зарождения разрушений, вообще отсутствуют. Это позволяет за счет гомогенизирующей термообработки измельчить частицы γ'-фазы, улучшить их распределение и тем самым повысить прочность сплавов. Кроме того, создание низкомодульной

структуры <001>, параллельной направлению кристаллизации, повышает сопротивление термической усталости, и хотя по комплексу характеристик жаропрочности это направление уступает направлению <111>, оно часто является предпочтительным.

Поскольку при МК-структуре отливок отсутствует зернограничное упрочнение, то в сплавах, специально разработанных для таких отливок, как правило, отсутствуют карбидообразующие элементы (Hf, Zr), а углерод сведен к технологически возможному минимуму (0,002...0,004 %). Небольшие добавки Hf или Y могут вводиться для создания защитных пленок HfO_2 и Y_2O_3 для компенсации снижения жаростойкости из-за пониженного (до 4...6 %) хрома, что, в свою очередь, связано с высоким суммарным содержанием α-образующих элементов [Σ (W + Mo + Ta + Al + + Ti) = 20...23 %].

МК-сплавы I поколения (ЖС30М, ЖС40, RENE-4, PWA-1480 и т. п.), не содержавшие рения, имели около 60 % γ'-фазы (об.) и более высокие по сравнению с НК-сплавами значения температур солидуса и сольвуса γ'-фазы. В сплавы II поколения был введен Re в количестве до 3 %, а объемная доля γ'-фазы повысилась до 65...74 % (ЖС36, RENE-N5, PWA-1484 и т. п.). В 90-х годах XX в. за рубежом были разработаны сплавы III поколения (RENE-6, CMSX-10) с рением до 6 %, в которых, однако, возникли проблемы в связи с образованием нежелательных ТПУ фаз, содержащих Re, W, Mo, Cr. Выпадение этих фаз обедняет твердый раствор легирующими элементами и снижает эффект твердофазного упрочнения.

Однако с выпадением ТПУ фаз можно успешно бороться, если создать при кристаллизации условия для подавления процессов ликвации. Созданная в России (ВИАМ) уникальная высокоградиентная технология получения МК-сплавов позволила разработать сплавы для двигателей самолетов V поколения с рением до 10 % типа ЖС50 (6 % Re) и ЖС55 (9 % Re). При соответствующем охлаждении лопатки из такого сплава способны работать при стехиометрической температуре газов до 2200 К. Существенно (в 5 раз) растет ресурс двигателя, что окупает затраты на дорогой рений в сплаве. Сплав ЖС55 имеет длительную прочность (МПа): $\sigma_{100}^{900} = 590...600$; $\sigma_{100}^{1000} = 350...360$; $\sigma_{100}^{1100} = 180...190$, что выше, чем у лучших зарубежных сплавов, на 30...40 МПа.

Естественно, что к МК-сплавам предъявляются высокие требования по чистоте от вредных примесей. Содержание кислорода и азота должно быть не выше предела их растворимости в никеле (< 0,0001 %) во избежание образования неметаллических включений, снижающих цик-

лические характеристики сплавов. Сера, образующая сульфиды титана и тантала, должна быть в пределах (5...7) · 10^{-4} %.

МК-отливки (лопатки) получают методом направленной кристаллизации по двум основным вариантам: методом селекторов (кристалловодов), при котором из множества растущих столбчатых кристаллов выбирается для дальнейшего роста только один, и методом затравок, когда искусственная затравка с нужной кристаллической ориентацией устанавливается в нижней части литейной формы. Каждый из этих методов имеет много технологических вариантов, но в основе каждого из них лежит принцип метода Бриджмена – охлаждение нижней части формы и подогрев ее выше линии фронта кристаллизации металла. При этом установки для получения НК- и МК-сплавов принципиально не отличаются.

Большим шагом в совершенствовании процессов получения НК- и МК-отливок была разработанная в ВИАМ под руководством акад. РАН С.Т. Кишкина и чл.-кор. РАН Е.Н. Каблова высокоградиентная технология (температурный градиент на фронте кристаллизации на установках типа УВСН-4 составляет ≥ 200 град/см против 20 град/см на зарубежных установках) с погружением литейных форм в жидкометаллический охладитель (Sn, Al). Рабочие скорости кристаллизации составляют при этом 4...10 мм/мин. Сплавы, получаемые по высокоградиентной технологии, имеют малую (в 8–10 раз меньшую) микропористость (до 0,1 %) и мелкодисперсную однородную структуру (междендритное расстояние 100...150 мкм), что обеспечивает им повышение прочностных свойств на 10...15 % и усталостных свойств на 20...25 % по сравнению с МК-сплавами, полученными при обычных градиентах температуры (20...30 град/см). Наилучшие результаты получаются, если расплав предварительно подвергают высокотемпературной обработке (ВТОР), а полученные заготовки – термовакуумной обработке (ТВО). Это обеспечивает минимальные значения дисперсии служебных свойств и максимальную надежность лопаток.

Специально для лопаток со структурой НК и МК <111> разработаны интерметаллидные сплавы серии ВКНА: ВКНА-4У и ВКНА-1В с более низким (до 0,02 %) содержанием углерода, чем у сплава ВКНА-4 (РК). Сплавы ВКНА-4У и ВКНА-1В имеют соответственно σ_{100}^{1100} = 110 и 100 МПа, а σ_{100}^{1200} = 50 МПа.

Направленные эвтектики (эвтектические композиты) – НЭ [2]

Это перспективные материалы для лопаток, работающих при t = 1100 °С. В отличие от обычных эвтектик здесь та фаза, которой меньше, формируется в процессе кристаллизации в виде упорядоченно расположенных вдоль оси теплоотвода непрерывных стержней или полос. При доле этой фазы < 32 % образуются стержни, а > 32 % – полосы (пластины). Такая армирующая фаза сохраняется вплоть до температуры солидуса.

Первое поколение никелевых НЭ представлено сплавами типа γ–МеС, γ–δ и γ/γ′–δ, где матрицей являлись либо γ-раствор, либо γ′-фаза, либо γ-раствор, упрочненный γ′-фазой. Армирующими фазами были карбиды МеС(NbC, TaC) или интерметаллид Ni_3Nb(δ-фаза). НЭ отличаются высокой стабильностью при высоких температурах и сохраняют свою прочность вплоть до температур 0,8...0,9 $T_{пл}$. Для рабочих температур газов порядка 2000 К перспективными являются НЭ на основе тугоплавких оксидов.

Второе поколение НЭ – это композиции γ/γ′–МеС и γ/γ′–α, где α – тугоплавкий металл (Mo, W). Доля карбидов (NbC, TaC) в них 5...16 %, а α-металла – 20...32 %.

В ВИАМ разработаны сплавы семейства ВКЛС (γ/γ′–NbC), в том числе и сплавы с рением (ВКЛС-20Re).

НЭ получают тем же способом направленной кристаллизации с высоким температурным градиентом, что и НК- и МК-сплавы, но со значительно меньшими скоростями кристаллизации – 6...10 мм/ч. С увеличением скорости в этих пределах растет надежность сплава.

Сплавы ВКЛС превосходят сплавы НК и МК по служебным свойствам, ресурсу и надежности как при умеренных, так и при высоких температурах, но при литье охлаждаемых пустотелых лопаток возникают трудности получения НЭ-структур в переходной зоне от пера лопатки к замку.

Для сплавов ВКЛС характерно явление «эффекта памяти длины», когда образец с накопленной деформацией ползучести до 1,5...1,8 % в результате термообработки возвращается к своей исходной длине. Эффект имеет практическое значение при ремонте лопаток.

Проницаемые жаропрочные материалы [3]

В последнее время полые монокристаллические лопатки получают с микроканалами и отверстиями в теле пера прямо в процессе кристаллизации. Такие материалы позволяют сократить расход воздуха на охлаждение лопаток на 20...30 % по сравнению с пленочным охлаждением, обеспечив более глубокое охлаждение. Они перспективны для ГТД XXI в. со стехиометрической температурой газа до 2400 К.

Коррозионностойкие сплавы [3, 4]

Эти сплавы предназначены для лопаток, стационарных энергетических ГТУ, в которых температура газа на входе в турбину (750...950 °С) значительно ниже, чем в авиационных ГТД, а ресурс должен быть выше (20...50 тыс. ч) в условиях коррозионно-активных сред, т. е. солевой и газовой коррозии. В этих сплавах хром увеличен до 12...16 % при соотношении [Ti]/[Al] = 0,7...1,0 и сумме (W + Mo + Ta) = 6,5...11,0 %. Кислорода в них должно быть не более $(8...10)\cdot 10^{-4}$ %, серы – до $(6...7)\cdot 10^{-4}$ %. Лопатки из этих сплавов получают во всех трех структурных вариантах: РК, НК и МК. В зарубежных сплавах обычно присутствует Ta (1,5...5,0 %). В российских сплавах этот дорогой элемент либо отсутствует, либо его не более 0,5 %. В России (ВИАМ) разработан целый ряд этих сплавов – ЗМИ-ЗУ, ЦНК-21(РК), ЦНК-7, ЖСКС-1(НК), ЦНК-8(МК) и т. п.

Последняя разработка – сплав ЖСКС-2(МК) – содержит до 1,5 % Re, что повышает служебные свойства сплава до значений σ_{100}^{900} = 390 МПа и σ_{100}^{1000} = 200 МПа. Поскольку лопатки ГТУ значительно крупнее лопаток ГТД, получение МК-лопаток из этих сплавов является технологически более трудной задачей, чем получение лопаток ГТД из жаропрочных сплавов. Проектируемая в ВИАМ промышленная установка УВНЭС-5 (с высоким градиентом температуры) позволит получать лопатки длиной до 250 мм.

Современные продвинутые дисковые никелевые сплавы [2, 5]

Дисковые сплавы делятся на две основные группы – деформируемые и порошковые.

В современных отечественных ГТУ и ГТД для дисков используют, в основном, такие деформируемые и труднодеформируемые сплавы, как ЭИ698-ВД (ХН73МБТЮ), ЭИ698У-ВД (ХН73МБТЮФ), ЭП742-ИД (ХН62БМКТЮ), ЭК79 (ЭП742У-ИД с повышенным содержанием W), ЭК79У-ИД (ЭП151-ИД), ЭП152-ИД, ЭП962-ИД, ЭП975-ИД. Если в сплаве ЭИ698 содержится всего 11...15 % γ'-фазы, то в других сплавах ее содержание может достигать 50 %, что затрудняет их деформацию при традиционном методе изготовления дисков штамповкой заготовки из слитка ВДП или ЭШП. Сплавы ЭП152У-ИД, ЭП151У-ИД и ЭП975-ИД предназначены для работы при температурах соответственно до 700, 850 и 975 °С.

Проблема получения дисков из сплавов с более высоким (около 60 %) содержанием γ'-фазы и более высокими свойствами в мире и России решена переходом к так называемой «гранульной технологии», позволившей разработать применительно к ней ряд специальных «порошковых» сплавов: ЭП741П (ХН60КМВТЮБ), ЭП741-НП (ЭП741П с 0,25 % Hf), ЭП962П (ХН60КМЮБВТФ с 0,7 % Hf), ЭП975Д (ХН50КМВТЮБ с 0,7 % Hf). Все эти сплавы характеризуются высоким твердорастворным упрочнением за счет высокой (11...20 %) суммы (W + Mo + Nb), высокой суммой (Al + Ti) = 6,5...8,0 %, наличием ниобия (1,4...3,5 %), гафния и пониженным (≤ 0,06 %) содержанием углерода. За рубежом (США) в качестве «порошковых» используют сплавы Rene 95 (C < 0,08 %), модифицированный MAR-M432 (0,7 % Ta; 1,9 % Nb; 0,7 % Hf), MERL 76 (1,2 % Nb; 0,3 % Hf), AF 115 (1,7 % Nb; 0,7 % Hf), NASA IIB (10 % Ta; 1 % Hf) и т. п. Принципы их легирования аналогичны российским.

Особенность легирования порошковых (гранульных) сплавов Nb, Ta, Hf связана, в частности, с необходимостью предотвратить образование на поверхности гранул пленок из карбидов титана, ухудшающих процессы компактирования. Эти пленки возникают в связи с тем, что титан, как и углерод, является в никеле поверхностно-активным элементом. Поэтому в порошковые сплавы вводят поверхностно-неактивные элементы – блокаторы, образующие карбиды в объеме гранул. Одновременно в сплавах понижают содержание углерода.

Спецификой гранул распыленного металла является их крайне высокая удельная поверхность, в связи с чем основная масса неметаллических включений (Al_2O_3, TiN) формируется на поверхности гранул и может быть механически отделена от металла. Это создает уникальную возможность получения металла, ультрачистого по включениям. Технология гранульного адьюстажа, разработанная ВИЛС, предусматривает, во-первых, отделение керамики от металла при соударении гранул во встречных потоках аргона, а затем разделение керамики и металла в электростатических сепараторах. Трехступенчатый сепаратор позволяет получать 3...6 шт. включений на 1 кг металла. Четырехступенчатый позволит получать 1...3 шт. Для сравнения: в металле ВИП, ВИП + ВДП, ВИП + ЭШП и ВИП + ЭЛП соответственно содержатся 153...328, 140...360, 60...81 и 32...38 шт. включений [5].

Гранулы в России получают центробежным распылением металла ВИП-методом вращающегося электрода, и ведутся работы по переходу на более экономичный процесс распыления струи вращающейся тарелкой с охлаждением гранул струями гелия (процесс RSR). Рациональным

с точки зрения свойств металла, в частности МЦУ, является размер гранул 40...60 мкм. В настоящее время в России и за рубежом используются гранулы с фракциями < 100 мкм.

Термически дегазированные в вакууме гранулы, помещенные в стальные капсулы, компактируются либо методами горячего изостатического прессования (ГИП) в газостатах или гидростатах, либо горячей изостатической штамповкой (ГИШ), либо экструзией.

Для получения комплекса высоких прочностных и вязкостных свойств для порошковых суперсплавов используют термомеханическую обработку (ТМО), формирующую в металле «ожерельчатую» структуру. Это – двойная микроструктура из крупных деформированных зерен, окаймленных мелкими рекристаллизованными зернами. Ее получают при деформации сплавов на 40...50 % при температуре ниже γ-сольвуса, рекристаллизации выше γ-сольвуса и повторной деформации на 40...50 % ниже γ-сольвуса.

По сравнению с традиционной технологией трудоемкость изготовления дисков снижается в 1,5–2,0 раза, расход металла снижается в 2–3 раза, коэффициент использования металла растет с 0,2...0,3 до 0,4...0,8, в результате чего диски и валы из сплава ЭП741НП на 15...20 % дешевле аналогичных деталей, полученных традиционным способом из более дешевых деформируемых сплавов (ЭП742-ИД, ЭК79-ИД и т. п.) [5].

В гранульном металле по сравнению с традиционным существенно выше однородность химического состава и свойств, что существенно повышает его надежность. Так, дисперсия $S_р^2(\lg\tau_р)$ для перечисленных выше деформируемых сплавов составляет при 550...650 °С в среднем 0,0673, а для порошковых сплавов ЭП741П, ЭП741-НП, ЭП962П, ЭП975П при 650...750 °С она в среднем равна 0,0340, т. е. меньше в 2 раза [2].

Длительная прочность порошковых сплавов на 25...45 % выше, чем у сплава ЭП742-ИД, и на 10...20 % выше, чем у сплава ЭК79. По сравнению же со сплавом ЭИ698 она выше в 1,7...1,9 раза. Все это позволяет при переходе на гранульный металл повышать рабочую температуру на 30...50 °С, снижать массу двигателей на 10...25 %, повышать их ресурс в 5–10 раз. Так, на двигателе ГТД-2500 (ОАО «Рыбинские моторы») замена дисков из сплава ЭК79-ИД на диски из сплава ЭП741-НП (после ГИП) повысила ресурс с 3 до 15 тыс. ч [5].

В настоящее время в России наиболее широко используется порошковый сплав ЭП741-НП. С 1981 г. для гражданской и военной техники поставлено 46 тыс. порошковых дисков. В США в эксплуатации находится более 100 тыс. таких дисков и других деталей, главным образом, из сплава Rene 95.

В России ведутся работы над еще более жаропрочными порошковыми сплавами с повышенным содержанием легирующих элементов, в том числе Hf до 2 %, с длительной прочностью σ_{100}^{650} = 1200...1300 МПа, что на 200...250 МПа выше, чем у существующих порошковых сплавов.

Интерметаллиды (алюминиды) титана и железа

Наряду с интерметаллидами (алюминидами) никеля (сплавы ВКНА) весьма перспективными конструкционными материалами являются алюминиды титана и железа, достоинства которых:

– высокий абсолютный уровень служебных свойств и характеристик, сравнимый с уровнем свойств традиционных материалов-конкурентов;

– малая плотность (удельный вес) и высокий уровень удельных свойств, отнесенных к единице плотности (удельного веса), превышающий значения этих свойств у материалов-конкурентов (никелевых и титановых сплавов, сталей);

– относительная дешевизна по сравнению с материалами-конкурентами.

Интерметаллиды титана

Интерметаллиды α_2-Ti_3Al [15,8 % (масс.) Al] и γ-TiAl [36 % (масс.) Al] имеют плотность соответственно 4,2 и 3,8 % г/см^3. До температур 700...800 °С они сохраняют высокие значения $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, модуля Юнга E и хорошую жаростойкость (благодаря высокому содержанию алюминия). Благодаря низкой плотности их удельные свойства ($\overline{\sigma_в}$, $\overline{\sigma_{0,2}}$, $\overline{E}$) при этих температурах существенно превосходят свойства традиционных никелевых и титановых сплавов. Алюминиды титана примерно в 3 раза дешевле никелевых сплавов, длительно работающих при температурах до 700 °С, а в расчете на единицу удельной прочности они в 5 раз дешевле соответствующих никелевых сплавов. При 700 °С алюминиды α_2 и γ имеют $\overline{\sigma_{0,2}}$ = 12 км по сравнению с 8,5 км у никелевых сплавов (ХН55ВМКЮ) и титановых сплавов (ВТ18).

Разработаны различные модификации этих интерметаллидов, в том числе с дисперсным упрочнением частицами ξ-фазы – $Ti_5(Si, Al)_3$ и $(Ti, Nb)_5(Si, Al)_3$.

Компактные алюминиды титана получают либо в литом состоянии, используя ВИП в холодном тигле и последующие переплавы (ВДП, ЭЛП), либо горячим изостатическим прессованием (ГИП) порошков.

Порошки получают либо распылением жидких интерметаллидов (центробежным, форсуночным), либо механическим легированием. Механически легированные порошки после ГИП имеют наноструктуру и сохраняют ее до 600 °С, что обеспечивает им до этой температуры значения $\sigma_{0,2}$ до 2 ГПа и $\overline{\sigma_{0,2}}$ до 50 км. Работы в области этих материалов ведутся как в России (ВИЛС, ВИАМ, МИСиС), так и за рубежом. Сплав «α_2-орто» (ВИАМ) с рабочей температурой 650...700 °С, $\sigma_в$ = 1000 МПа и высокой пластичностью ($\delta \geq 6$ %) способен прокатываться в лист и фольгу.

Интерметаллиды железа

Во Франции (Центр изучения и исследования материалов – CEREM) разработан дисперсноупрочненный композит FeAl40Grade3, представляющий собой матрицу из нестехиометрического интерметаллида FeAl [Al – 40 % (ат.), 24% (масс.)], легированного 0,11 % Zr и 0,0025 % B, дисперсноупрочненную 1 % наночастиц Y_2O_3. Материал получен механическим легированием порошков с последующей их экструзией. При низкой плотности (5,9 г/см^3) материал имеет в интервале температур от −196 до 800 °С высокие механические свойства ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, $\varepsilon_р$), высокую износо- и коррозионную стойкость, хорошее сопротивление крипу и хорошую технологическую пластичность.

По износостойкости и стойкости против кислородной и серной коррозии материал при 800...900 °С в 3–5 раз превышает сталь 316L (18Cr10Ni2Mo) и ее аналоги. При 600 °С (числитель) и 700 °С (знаменатель) материал имеет $\sigma_в$ = 528/270 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 467/273 МПа и $\varepsilon_р$ = 15,4/24,5 %. По этим показателям он превосходит зарубежные и российские стали для изделий, работающих до 700 °С. Его удельные свойства превосходят свойства этих сталей в 1,3–3,3 раза. До 400 °С его значения $\sigma_в$ выше, чем у железоникелевого сплава IN718.

ЖАРОПРОЧНЫЕ И ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Литейные алюминиевые сплавы являются широко распространенными, в основном конструкционными, материалами, которые применяются почти во всех отраслях современной промышленности.

По разным оценкам, от 20 до 30 % всего производимого в мире алюминия (~ 25 млн. т) используется в фасоннолитейном производстве. В Советском Союзе в конце 1970-х годов производилось более 1 млн. т алюминиевых отливок. Это производство было рассредоточено на сот-

нях заводов различных министерств. Аналогичная ситуация наблюдается и в других промышленно развитых странах. Так, в США сейчас работают более 400 литейных алюминиевых фабрик.

Основные требования к литейным алюминиевым сплавам – высокий уровень эксплуатационных характеристик (т. е. механических и коррозионных свойств) в сочетании с хорошей технологичностью при литье. Последнее для используемых сейчас в промышленности технологий означает низкую склонность к образованию горячих (кристаллизационных) трещин, хорошую жидкотекучесть, минимальную усадочную пористость, т. е. хорошие литейные свойства. Именно благодаря им силумины – сплавы, в которых основным легирующим элементом [>4 % (масс.)] является кремний и в структуре которых содержится много эвтектики – уже более 60 лет сохраняют свои лидирующие позиции среди всех известных литейных алюминиевых сплавов. И это несмотря на то, что они существенно уступают по низкотемпературной прочности сплавам на базе систем Al–Cu и Al–Zn–Mg–Cu, а по жаропрочности – сплавам Al–Cu–Mn.

В то же время высокопрочные и жаропрочные алюминиевые сплавы остро необходимы в таких отраслях промышленности, как авиакосмическая, автомобильная, оборонная и др., для изготовления ответственных деталей, работающих в условиях действия высоких напряжений и температур.

Высокопрочными считают литейные алюминиевые сплавы с пределом текучести при растяжении $\sigma_{0,2} > 300...350$ МПа и пределом прочности $\sigma_в > 400$ МПа при комнатной температуре. К жаропрочным относят сплавы, способные работать до температур 250...300 °С и имеющие предел длительной прочности σ_{100} при 300 °С не менее 45 МПа. У силуминов такой уровень механических свойств получить трудно.

В табл. 5.1 сопоставляются важнейшие механические свойства наиболее высокопрочных и жаропрочных промышленных сплавов разных систем, используемых сейчас в производстве алюминиевого литья в России и США. Видно, что максимальные характеристики прочности при комнатной температуре имеют сплавы на основе системы Al–Zn–Mg–Cu, а наилучшее сочетание прочности при комнатной и повышенной температурах характерно для алюминиевомедных сплавов. Самые высокопрочные (АК8М3ч) и жаропрочные (АК12М2МгН) силумины заметно уступают им по прочностным свойствам.

Однако сплавы на базе систем Al–Cu и Al–Zn–Mg–Cu имеют очень низкие литейные свойства. Это обусловлено их широким эффективным

Таблица 5.1. **Механические и литейные свойства промышленных высокопрочных и жаропрочных алюминиевых сплавов для фасонного литья**

Базовая система легирования	Сплав	Вид[1] термической обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	σ_{100}^{300}, МПа	ПЖ[2], мм	ПГ[3], мм	Примечания
Al–Si–Cu–Mg	АК8М3ч (ВАЛ8)	Т5	300	400	4	23	–	350	5	ГОСТ 1583–93
	354	Т6	285	380	6	–	–	–	–	По [6]
Al–Si–Cu–Mg–Ni	АК12М2МгН (АЛ25)	Т1	–	190	–	–	45	425	5	ГОСТ 1583–93
Al–Cu–Mn	АМ5 (АЛ19)	Т6	370	400	6	–	65	205	32,5	ГОСТ 1583–93
	201	Т7	450	495	6	–	70	–	–	По [6]
Al–Cu–Mn–Cd	АМ4,5Кд (ВАЛ10)	Т6	400	440	5	27	75	245	30	ГОСТ 1583–93
Al–Zn–Mg–Cu	ВАЛ12	Т6	490	560	2	32	–	300	27,5	По [7]

[1] Т1 – старение после литья; Т5, Т6, Т7 – закалка и старение (Т5 – не на максимальную прочность, Т6 – на максимальную прочность, Т7 – перестаривание).
[2] Показатель жидкотекучести по прутковой пробе.
[3] Показатель горячеломкости по кольцевой пробе ВИАМ.

интервалом кристаллизации – диапазоном между температурой образования кристаллического каркаса в отливке и неравновесным солидусом сплава. Промышленные литейные сплавы систем Al–Cu и Al–Zn–Mg–Cu имеют состав и структуру в литом состоянии, близкую к деформируемым алюминиевым сплавам. Она характеризуется относительно небольшим количеством эвтектических составляющих [обычно не более 10 % (об.)], а основной их структурной составляющей является алюминиевый твердый раствор (Al), легированный Cu, Zn и Mg. После закалки и старения (Al) может быть существенно упрочнен дисперсными продуктами его распада с получением гораздо более высокой прочности, чем в силуминах. В последних эвтектики намного больше (до 100 %), а (Al) легирован относительно небольшими количествами Mg, Si и Cu. Его дисперсионное упрочнение при термообработке дает меньший эффект, особенно по сравнению со сплавами системы Al–Zn–Mg–Cu.

Проблему повышения литейных свойств стандартных высокопрочных и жаропрочных сплавов ранее пытались решать введением малых добавок, малорастворимых в (Al) и образующих дополнительное количество эвтектики. Например, в ВИАМ сплавы системы Al–Cu легировали 0,5...2 % Si (сплав ВАЛ15), действительно добиваясь некоторого уменьшения склонности к образованию горячих трещин. Однако при этом происходило заметное снижение характеристик пластичности из-за образования Si-содержащих фаз с неблагоприятной морфологией, а также жаропрочности из-за высокой диффузионной подвижности кремния.

Лучшего результата удалось добиться введением относительно небольших количеств никеля в сплав типа АМ5 [7]. Сплавы АЛ33 и ВАЛ18 с 0,6...1,2 % Ni, разработанные в ВИАМ, имеют неплохую жаропрочность, однако их технологичность при литье остается недостаточной.

Для кардинального решения проблемы создания нового поколения литейных алюминиевых сплавов, сочетающих более высокую по сравнению с известными прочность, жаропрочность и одновременно хорошую технологичность при литье, в МИСиС разработаны принципы легирования для получения таких сплавов [8]. Эти принципы в обобщенном виде сводятся к следующему:

1) система легирования должна быть эвтектического типа, состав сплава – близок к чисто эвтектическому, это обеспечит минимальный интервал кристаллизации;

2) матричный (Al) должен быть легирован элементами, способными обеспечить значительный эффект дисперсионного твердения после закалки и старения;

21 – 6928

3) кристаллы фаз, образующих эвтектику, должны иметь сложную морфологию с переменным сечением (не иглы, не пластины), которая обеспечит за относительно короткое время нагрева протекание при высоких гомологических температурах диффузионных процессов фрагментации и сфероидизации с образованием равноосных и достаточно дисперсных частиц (желательно < 1 мкм и не более 5...10 мкм).

Ключевой и самой трудной проблемой реализации этих общих принципов является подбор легирующих элементов, обеспечивающих в сплавах, близких по составу к эвтектическим, во-первых, высокую легированность (Al) и большой эффект дисперсионного твердения при термообработке и, во-вторых, образование в составе двойных и многофазных

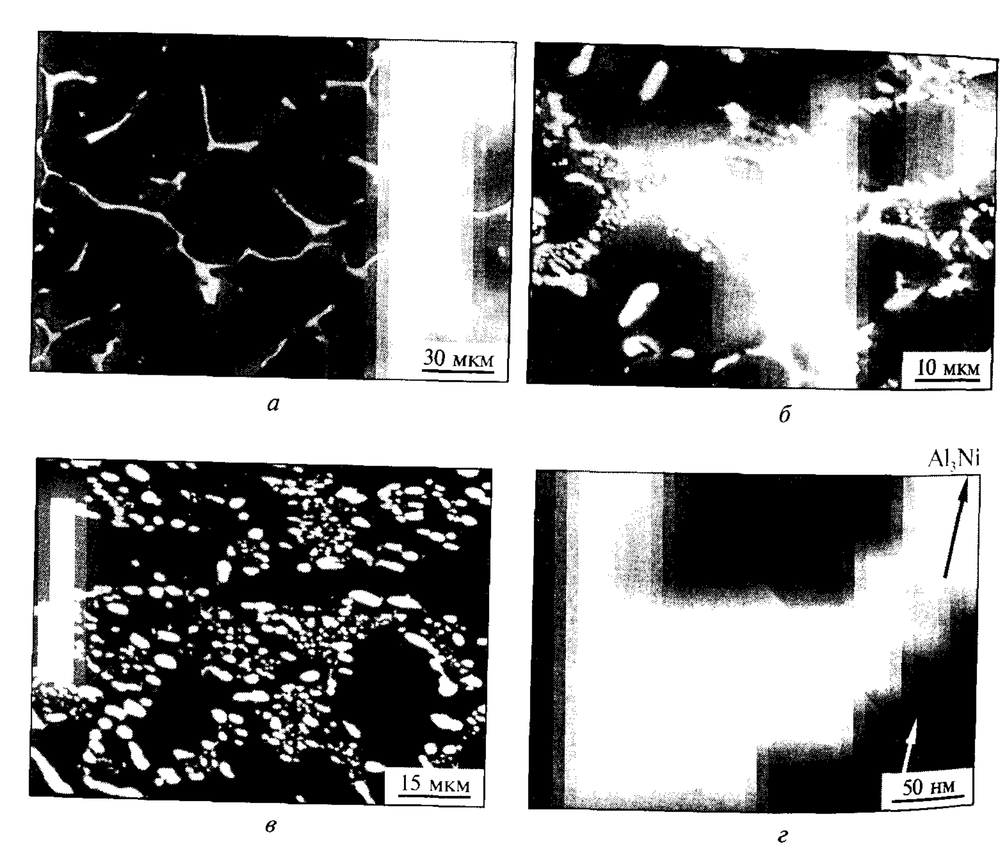


Рис. 5.1. Микроструктура литых (*а*, *б*) и термически обработанных (*в*, *г*) сплавов Al–6 % Zn–2 % Mg–1 % Cu (*а*) и этого же сплава с добавкой 4 % Ni (*в*–*г*). *а*, *б*, *в* – СЭМ, *г* – ПЭМ

эвтектик таких интерметаллидных фаз, которые после кристаллизации и высокотемпературного отжига будут равномерно распределены в матричном (Al) в виде глобулярных дисперсных частиц. Такая структура (рис. 5.1 и 5.2) является типичной для композиционных материалов с дискретно распределенными частицами фазы-упрочнителя.

Для выбора систем легирования при разработке новых *высокопрочных* сплавов с большим количеством эвтектики были проанализированы известные данные и вновь построены фрагменты многокомпонентных фазовых диаграмм, образуемых алюминием с основными традиционными легирующими элементами (Si, Mg, Cu, Zn), а также эвтектикообразующими элементами (Fe, Ni, Ce), малорастворимыми в (Al). Этот анализ и исследования фазовых диаграмм сопровождались также оценкой микроструктуры различных эвтектик после кристаллизации с разными скоростями охлаждения и затем после высокотемпературного отжига.

В табл. 5.2 представлены перспективные для создания высокопрочных сплавов сочетания (Al) с разным набором легирующих элементов и эвтектических фаз, образующих кристаллы с благоприятными морфологическими характеристиками.

Наиболее привлекательна для разработки новых высокопрочных литейных сплавов система Al–Zn–Mg–Cu, которая является базовой для самых прочных деформируемых сплавов типа В95 и ранее известного литейного сплава ВАЛ12, нашедшего лишь ограниченное промышленное применение из-за своих низких литейных свойств. Значение предела прочности $\sigma_в$ этого сплава в состоянии Т6 составляет 550...570 МПа, что

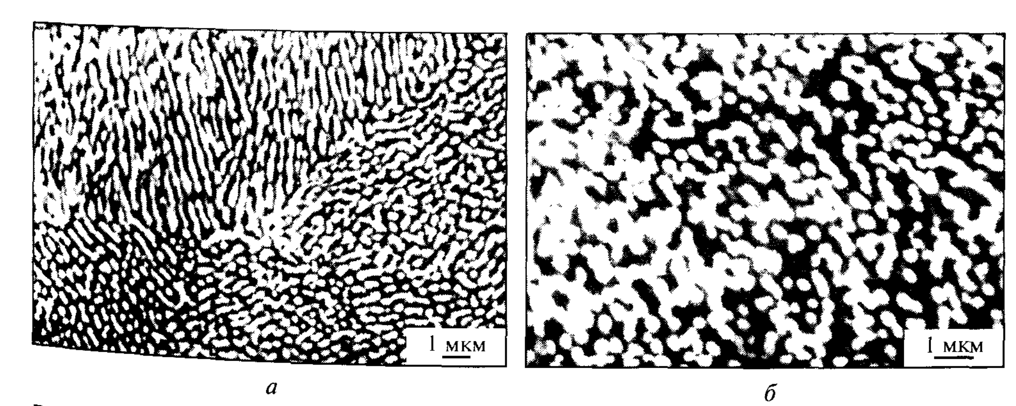


Рис. 5.2. Микроструктура эвтектического сплава Al–12 %Ce–5 %Ni (СЭМ) в литом состоянии (*а*) и после отжига при 450 °С, 5 ч (*б*)

Таблица 5.2. **Сочетания разных типов алюминиевых твердых растворов с разными фазами эвтектического происхождения**

Компоненты (Al)[1]	Эвтектические фазы				
	(Si)	Mg_2Si	Al_3Ni	Al_9FeNi	Al_8Fe_2Si
Al–Si–Mg	+	+	+	+	+
Al–Cu–Si	+	–	–	–	+
Al–Cu–Si–Mg	+	+	+	+	+
Al–Cu	–	–	–	–	–
Al–Mg	–	+	+	+	–
Al–Mg–Zn	–	+	+	+	–
Al–Zn–Mg–Cu	–	+	+	+	+

[1]Малорастворимые (10^{-2} %) в **(Al)**, Fe, Ni и Ce не указаны.

значительно выше, чем у сплавов на основе системы Al–Cu (см. табл. 5.1). Упрочнение после термообработки достигается за счет дисперсных выделений метастабильных фаз T′ ($Al_2Mg_3Zn_3$), η′ и η ($MgZn_2$).

Предварительное исследование влияния различных эвтектикообразующих добавок на структуру и свойства высокопрочных сплавов Al–Zn–Mg–Cu, близких по составу к ВАЛ12 (6 % Zn, 2 % Mg, 1 % Cu, остальное Al), показало, что наиболее перспективной из них является добавка никеля. Были построены разрезы фазовой диаграммы Al–Zn–Mg–Cu–Ni с отношением концентраций Zn : Mg : Cu = 6 : 2 : 1 в области до 6 % Ni и суммы Zn, Mg и Cu до 18 %. Один из построенных политермических разрезов представлен на рис. 5.3. Видно, что введение никеля приводит к заметному снижению температуры ликвидуса исходного сплава Al–Zn–Mg–Cu вплоть до эвтектической точки при ~ 4 % Ni. В результате при практически неизменной температуре неравновесного солидуса сужается общий и эффективный интервал кристаллизации и, следовательно, должны повышаться литейные свойства.

По мере увеличения концентрации никеля в структуре литых сплавов становится все больше эвтектики (Al) + Al_3Ni, которая весьма дисперсна при литье в металлические формы (скорость охлаждения при кристаллизации 1...10 K/c) – рис. 5.2, *б*.

Термическая обработка существенно меняет исходную литую структуру. При гомогенизации в области температур 440...450 °C – чуть ниже неравновесного солидуса – происходит растворение неравновесной эвтектики, в основном вырожденной в *M*(Al, Zn, Mg, Cu)-фазу, которая

хорошо видна на рис. 5.1, *а*. Последующий нагрев сплавов с никелем при температурах на 10...15 °C ниже равновесного солидуса приводит к кардинальному изменению морфологии эвтектики (Al) + $NiAl_3$: происходит фрагментация эвтектических монокристаллов $NiAl_3$ внутри каждой эвтектической колонии, а затем диффузионная сфероидизация образовавшихся «осколков». В конечном итоге получается оптимальная структура, которая состоит из матричного (Al), пересыщенного (после закалки) цинком, магнием и медью, и равноосных частиц $NiAl_3$ (рис. 5.1, *в*).

Если сплав Al–Zn–Mg–Cu–Ni состарить после закалки с таким двухступенчатым нагревом, то произойдет обычный для сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu без никеля распад пересыщенного (Al) с образованием частично когерентных матрице метастабильных выделений T′- и η′($MgZn_2$)-фаз (рис. 5.1, *г*), обеспечивающих сильное дисперсионное твердение.

Разработанный на основе описанных структурных исследований сплав АЦ6Н4 системы Al–Zn–Mg–Cu–Ni не только не уступает известному сплаву ВАЛ12 по механическим свойствам, но даже превосходит его по некоторым из них. В частности, предел выносливости сплава АЦ6Н4 $\sigma_{-1} \geq 200$ МПа, что в 1,5–2 раза выше, чем у ВАЛ12. Благодаря частицам Al_3Ni сплав АЦ6Н4 слабее разупрочняется с повышением температуры, и его рабочая температура может быть выше на 50...100 °C, чем у ВАЛ12.

При литье в кокиль предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплава АЦ6Н4 составляет 490...510 МПа, $\sigma_в$ = 540...550 МПа при δ = 3...5 % и твердости НВ 170...180. При получении из него отливок методом жидкой штамповки $\sigma_в$ достигает 600 МПа при δ до 9 % и НВ до 200.

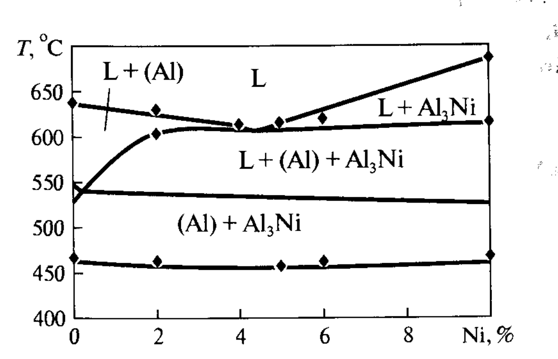


Рис. 5.3. **Вертикальный** (политермический) разрез (Al–6 %Zn–2 %Mg–1 %Cu)–Ni

Не менее важным является установленный факт существенного повышения литейных свойств сплава АЦ6Н4 по сравнению с ВАЛ12 в результате введения в состав никеля. Горячеломкость снижается с 27,5 у ВАЛ12 (см. табл. 5.1) до 15...17,5 мм, жидкотекучесть повышается от 300 до 360 мм. В результате становится возможным получение качественных отливок из сплава АЦ6Н4 прогрессивными методами фасонного литья в жесткие металлические формы, что было крайне трудно сделать при использовании сплава ВАЛ12.

Можно констатировать, что сплав АЦ6Н4 на сегодняшний день является самым высокопрочным и одновременно технологичным алюминиевым сплавом для фасонного литья. Других подобных сплавов нет ни у нас в стране, ни за рубежом.

С целью реализации предложенных выше общих принципов легирования при разработке новых *жаропрочных* сплавов с большим количеством эвтектической составляющей Н.А. Белов предложил использовать в качестве легирующих элементов только тугоплавкие переходные металлы. Идея состояла в том, чтобы легировать сплавы элементами из двух групп переходных металлов:

1) эвтектикообразующими и малорастворимыми в (Al) при реальных скоростях кристаллизации металлами (например, Fe, Ni, Ce);

2) переходными металлами, способными образовывать аномально пересыщенные твердые растворы на основе алюминия (с концентрацией выше предельной равновесной растворимости) при реальных для традиционных технологий литья скоростях кристаллизации (например, Zr, Cr, Mn, Ni).

Эта идея уже практически осуществлена при создании нескольких сплавов. Все они отличаются очень узким интервалом кристаллизации (часто менее 10 °С) и отличными литейными свойствами – на уровне лучших силуминов с 9...12 % Si, а также высокой жаропрочностью, особенно при температурах выше 350 °С.

Например, сплав Al–6 % Ni–0,8 % Zr имеет показатель жидкотекучести по прутковой пробе 390 мм, показатель горячеломкости по кольцевой пробе ВИАМ < 5 мм. При этом его 100-ч прочность при 350 °С составляет не менее 35 МПа, что выше, чем у известных жаропрочных сплавов. При комнатной температуре его механические свойства находятся на среднем уровне ($\sigma_в$ = 300 МПа при $\delta \geq 4$ %, НВ 105). Высокие характеристики жаропрочности обеспечиваются низкой диффузионной подвижностью легирующих элементов, стабильностью микроструктуры при температурах до 450 °С. Эта микроструктура представляет собой распавшийся матричный (Al) с дисперсными выделениями метастабильных частиц Al_3Zr и частицами $NiAl_3$ эвтектического происхождения, т. е. характер микроструктуры близок к представленному на рис. 5.1, *в* на примере сплава АЦ6Н4.

Приведенные выше примеры новых высокопрочных и жаропрочных сплавов с большим количеством эвтектических составляющих относились к сплавам с двухфазными эвтектиками. В то же время известно, что чем больше фаз в эвтектике, тем дисперснее ее структура (тоньше ветви кристаллов образующих ее фаз) при одинаковых условиях кристаллизации. Этот эффект на практике и, в частности, для целенаправленной разработки литейных сплавов ранее не использовался.

В МИСиС была предпринята попытка использовать многофазные эвтектики в качестве основы нового поколения литейных алюминиевых сплавов со структурой, дисперсность которой в условиях кристаллизации при очень больших скоростях охлаждения, типичных для традиционных сегодняшних технологий литья, была бы близка к дисперсности структуры быстроохлажденных сплавов (гранул, чешуек) [8]. При этом, как показал анализ, уже в случае трехфазных эвтектик можно добиться значительного увеличения объемной доли избыточных фаз эвтектического происхождения (ΣQ_v) по сравнению с двойными эвтектиками. Как видно из табл. 5.3, в тройных эвтектиках легко получить $\Sigma Q_v \geq 20$ % (об.), в то время как в двойных эта величина редко превосходит 10 % (об.). Увеличение объемной доли дисперсных частиц фаз-упрочнителей тоже должно вносить вклад в повышение характеристик прочности и жаропрочности многофазных эвтектик по сравнению с двойными.

Изложенные соображения были экспериментально подтверждены на примере сплавов системы Al–Ni–Ce. В этой системе образуются двойные эвтектики (Al) + Al_3Ni и (Al) + Al_4Ce, а также трехфазная эвтектика (Al) + Al_3Ni + Al_4Ce. Сравнительный анализ их микроструктуры после кристаллизации в одинаковых условиях и высокотемпературного отжига показал, что в тройной эвтектике при большей суммарной объемной доле фаз Al_3Ni и Al_4Ce достигается их большая дисперсность. Из рис. 5.2 следует, что в литом состоянии сечения ветвей кристаллов эвтектических фаз значительно меньше 1 мкм, а после отжига их компактные частицы имеют средний диаметр ~ 0,5 мкм. Это заметно меньше, чем у частиц Al_3Ni и Al_4Ce в двойных эвтектиках (см. рис. 5.1, *в*).

Сплав Al–12 % Ce–5 % Ni, легированный только 0,5 % Zr, уже превосходит сплав Al–6 % Ni–0,8 % Zr по жаропрочности и механическим свойствам при комнатной температуре. Естественно, что тройная эвтек-

Таблица 5.3. Основные характеристики трехфазных эвтектик на основе алюминия

№ п/п	Фазы эвтектики	Система	Состав и температура эвтектики	ΣQ_v, % (об.)
1	(Al)+(Si)+Mg_2Si	Al–Si–Mg	Al–13%Si–5%Mg, 555 °C	19,2
2	(Al)+(Si)+$NiAl_3$	Al–Si–Ni	Al–11%Si–4,5%Ni, 565 °C	18,0
3	(Al)+ Mg_2Si+$NiAl_3$	Al–Si–Mg–Ni	Al–4%Si–7%Mg–3%Ni, 588 °C, квазитройное сечение	18,2
4	(Al)+(Si)+ $FeNiAl_9$	Al–Si–Fe–Ni	Al–5%Si–1,5%Ni–1,5%Fe, ≈575 °C	11,4
5	(Al)+(Si)+$Fe_4Si_2Be_3Al_{16}$	Al–Si–Fe–Be	Al–6%Si–2%Fe–0,3%Be, ≈575 °C	10,0
6	(Al)+Mg_2Si+$FeNiAl_9$	Al–Ni–Fe–Mg–Si	Al–1%Ni–1%Fe–7%Mg–4%Si, ≈590 °C, квазитройное сечение	16,9
7	(Al)+ Mg_2Si+Fe_2SiAl_8	Al–Si–Fe–Mg	Al–3%Si–2,5%Fe–2%Mg, ≈575 °C (моновариантная реакция), неравновесный вариант	10,3
8	(Al)+Mg_2Si+$Fe_4Si_2Be_3Al_{16}$	Al–Fe–Si–Mg–Be	Al–2%Fe–3,5%Si–4%Mg–0,25%Be, ≈590 °C, квазитройное сечение	12,2
9	(Al)+$NiAl_3$+$CeAl_4$	Al–Ni–Ce	Al–12%Ce–5%Ni, 627 °C	24,9

тика, кристаллизуясь практически при постоянной температуре, имеет прекрасные литейные свойства – не хуже, чем у эвтектического силумина АК12.

Таким образом, у разработанных в последние годы новых литейных алюминиевых сплавов с большим количеством эвтектических составляющих достигнут комплекс механических и литейных свойств, существенно превосходящий ранее известные сплавы.

Дальнейшие исследования эвтектических сплавов должны быть направлены на поиск новых перспективных систем легирования, разработку методов расчетного прогнозирования таких систем, удешевление новых сплавов, более глубокий анализ формирования структур многофазных эвтектик при кристаллизации и их трансформации при последующей термообработке.

5.2. КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТИ

ВЫСОКОПРОЧНАЯ СТАЛЬ

Высокопрочные материалы. Из миллиарда тонн материалов, ежегодно производимых в мире, 99 % – материалы конструкционные, их назначение – выдерживать некоторые нагрузки P. Условия их работы характеризует напряжение $\sigma = P/S_0$, приложенное в опасном сечении площадью S_0. Чтобы конструкция при разгрузке возвращалась к исходным размерам, ее относительные деформации ε должны оставаться в области линейного закона упругости $\sigma = \varepsilon E$ (E – модуль Юнга). Поэтому в основе инженерных расчетов лежит *предел текучести* материала $\sigma_{0,2}$ – напряжение, при котором остаточное (пластическое) удлинение составит 0,2 %. Всюду в конструкции должно быть $\sigma < \sigma_{0,2}$ (с некоторым заданным запасом).

Для каждого класса сталей определенного назначения потребитель привык к известному уровню предела текучести, который приемлемо сочетается со множеством других необходимых технологических и эксплуатационных свойств. Когда ему предлагают более высокий уровень $\sigma_{0,2}$ (при тех же или лучших его гарантиях и без потери остальных качеств), такие стали рекламируют как высокопрочные. Сегодня обычно называют высокопрочными строительные стали с пределом текучести $\sigma_{0,2} \geq 450$ МПа, арматурные – при $\sigma_{0,2} \geq 600$ МПа, конструкционные – начиная от 1200 МПа.

Для каждой из этих групп сталей и комплекс свойств, и средства его достижения совершенно различны. Общий здесь лишь «каскадный эффект» у потребителя: повышая допустимые напряжения, экономят не столько на сечении и массе материала, сколько на бесполезных нагрузках от собственного веса конструкции. Особенно наглядно это в летательной технике: облегчая фюзеляж на килограмм, экономят на мощности и весе двигателя, чтобы его поднять в воздух, на весе запаса топлива, на весе бака для него и, наконец, опять на весе каркаса, чтобы все это нести. Выигрыш бывает и десятикратным.

Ниже рассмотрены лишь высокопрочные конструкционные стали рекордного уровня прочности $\sigma_{0,2} \geq 1500$ МПа, применяемые в виде массивных поковок. Их конкурент – композиты на основе стеклянного, углеродного и борного волокна (а также стальной проволоки). Их сравнивают уже не по самой величине предела прочности $\sigma_в$, Н/м^2, а

по его отношению к удельному весу материала γ, Н/м^3. «Удельная прочность в километрах» имеет размерность $\sigma/\gamma = (Н/м^2)/(Н/м^3) = м$. Для стали в массивной поковке $\sigma/\gamma \leq 30$ км, тогда как нити имеют удельную прочность, км: титан – 42; сталь – 54; бериллий – 95; бор – 140; стекло – 140...200; углерод – 140...200.

Композиты из такого волокна на углеродной, эпоксидной, алюминиевой или магниевой связке вытеснили тонколистовую сталь – там, где нагрузки одноосные или двухосные, а их направление по всему объему постоянно. Композитными делают оболочки и баллоны высокого давления, корпуса ракет и даже крылья самолетов (как Су-37).

Но композит плохо несет нагрузки поперек нитей, а при большой толщине «не пропекается», не пропитывается при склейке. На композит труднее передать нагрузку равномерно. В нем сложно выявлять слабые места: «прогалы» в намотке нити, плохое сцепление ее со связкой.

Поэтому там, где нагрузки большие по абсолютной величине, ударные, рабочее сечение большое, распределение напряжений сложное, сталь остается вне конкуренции. При рекордном уровне прочность стали должна быть однородная в больших сечениях, одинаковая во всех направлениях. К тому же нужна *свариваемость* – возможность получать сварной шов без трещин, по прочности и вязкости не хуже основного металла.

Из поковок сталей предельно высокой прочности делают, например, стойки шасси и силовой набор самолета, роторы высокооборотных моторов, насосов и центрифуг, маховики-накопители кинетической энергии для тяжелых тягачей. Объем мирового производства таких сталей сравнительно небольшой – до 10^5 т/год. Но их совершенствование важно и принципиально: структурные решения в этой области всегда опережали материалы других классов и впоследствии заимствовались в разработках не только сталей иного назначения, но также и сплавов титана и алюминия. (Так же и создание «штучных» моторов для «Формулы-1» ценою в миллионы долларов окупается опробованием новых технических решений, переносимых затем фирмой на миллионы автомобилей).

Характеристики прочности и пластичности. В обширном комплексе обязательных требований к стали высокой прочности большинство характеристик механических свойств стандартные. Но их информативность и приоритеты при выборе стали требуют детального анализа.

При растяжении измеряется по ГОСТ 1497 предел текучести $\sigma_{0,2}$, *предел прочности* $\sigma_в = P_{max}/S_0$, *относительное удлинение* δ (%) и *относительное сужение* ψ (%) после разрушения.

Всякое разрушение – следствие некоторой пластической деформации. Но хрупкое разрушение может наступить и после пластического удлинения образца на 0,001 % (еще до номинального предела текучести $\sigma_{0,2}$), а вязкое – и на 50 %, и более. Стекло разрушится при $\sigma = \sigma_в < \sigma_{0,2}$, а образец металла достигает уровня $\sigma_в$ (максимальной нагрузки P_{max}) после пластической деформации $\varepsilon \sim 10^{-1}$.

При напряжении P_{max} пластическая деформация становится неустойчивой – она локализуется, появляется шейка; разрушение же наступает позднее, после значительного местного сужения в шейке ψ.

Пока образец удлиняется однородно, его равномерное относительное удлинение $\delta_{равн}$ и относительное сужение $\psi_{равн}$ связаны условием сохранения объема $(1 + \delta_{равн})(1 - \psi_{равн}) = 1$, и тогда $\delta_{равн} \approx \psi_{равн}$. Но измеренное после разрушения сужение в шейке большое: $\psi \gg \psi_{равн}$, тогда как полное удлинение $\delta \approx \delta_{равн}$, поскольку область шейки много короче, чем весь образец. Поэтому всегда $\psi \gg \delta$, и обе стандартные характеристики пластичности важны и не взаимозаменяемы: δ характеризует однородную деформацию до потери устойчивости течения, а ψ – полную (в том числе местную) деформацию до начала разрушения.

Предел прочности $\sigma_в = P_{max}/S_0$ – это всего лишь номинальное (вычисленное по начальной площади сечения S_0) напряжение при удлинении $\delta_{равн}$. Рассчитывать по величине $\sigma_в$ прочность стальных конструкций не имеет смысла: они потеряют рабочие размеры и конфигурацию гораздо раньше деформации $\delta_{равн}$. Поэтому общепринятое в мире название величины $\sigma_в$ *предел прочности* весьма условно. Но в ГОСТ 1497 на метод испытания $\sigma_в$ названа «*временное сопротивление*» – еще более условно, и причина – исторический анекдот. Обозначение $\sigma_в$ было давно заимствовано из немецкого стандарта, где буква B означала Bruch – разрушение. Когда же в 1942 г. вводили ГОСТ 1497–42, ссылаться на немецкое происхождение нашли неуместным, а чтобы во множестве стандартов на металл обозначение $\sigma_в$ не менять, объявили, что «в» – это сокращение от «*временное сопротивление*» – хотя ни о каком времени речь не идет. За 60 лет этот официальный термин в литературе по металловедению так и не прижился.

Хотя рассчитывать стальные конструкции по величине $\sigma_в$ нельзя, соотношение $\sigma_в : \sigma_{0,2}$ важно тем, что указывает на вид диаграммы деформации и устойчивость материала к местным перегрузкам. Диаграмма нагляднее в «истинных» координатах: истинное напряжение $s=P/S$ относят не к начальной S_0, а к текущей площади сечения S; а деформация φ истинная, если приращение длины образца dL отнесено не к

начальной, а к текущей длине L, так что $d\varphi = dL/L = -dS/S$ (поскольку объем $V = LS = \text{const}$). Истинная диаграмма деформации обычно степенного вида $s = s_0\varphi^n$, и важен ее *показатель упрочнения* $n\,(n < 1)$.

При нагрузке P_{max} пластическая деформация локализуется, появляется шейка. Если сила $P = sS$, то ее приращение $dP = s \cdot dS + S \cdot ds$, и из условия максимума $dP = 0$ следует $s = -S \cdot ds/dS$ или $ds/d\varphi = s$. Приравняв $s = s_0\varphi^n$ и его производную $ds/d\varphi = s_0 n\varphi^{n-1}$, получим критическую деформацию потери устойчивости $\varphi_{кр} = n$. При малом показателе упрочнения n материал ненадежен – его течение неустойчиво уже при небольших местных деформациях.

Отношение $\sigma_в/\sigma_{0,2}$ прямо связано с показателем упрочнения n. Предел текучести $\sigma_{0,2}$ определен при деформации $\varphi_т \approx 0{,}002$, т. е. $\sigma_{0,2} \approx s_{0,2} = s_0(\varphi_т)^n$. Предел прочности $\sigma_в = s_в(S/S_0)$, где $s_в = s(\varphi_{кр}) = s_0 n^n$. Из определения $d\varphi = -dS/S$ следует соотношение начальной и текущей площади сечения $S_0/S = e^\varphi$, и тогда $\sigma_в = s_0(n/e)^n$. Отсюда отношение $\sigma_в/\sigma_{0,2} = (n/e\varphi_т)^n$. Чем меньше отношение стандартных характеристик $\sigma_в/\sigma_{0,2}$, тем меньше и показатель упрочнения n – хуже устойчивость материала к перегрузкам.

«Теоретическая прочность». Еще в 20-е годы было оценено напряжение $\sigma_{теор}$ однородного разрушения кристаллической решетки – «теоретическая прочность» – верхняя граница возможного предела прочности $\sigma_в$ для любого материала. Известен вид потенциала $V(x)$ межатомного взаимодействия (изменения энергии атома при его смещении на расстояние x от равновесного положения в решетке). Его константы выражаются через модуль Юнга E и равновесное межатомное расстояние b. По мере роста упругого удлинения $\varepsilon = x/b$ возвращающая сила $F = -dV/dx$ нарастает, достигая максимума в точке $x_0 \approx b/6$, при $\varepsilon_0 = x_0/b = {}^1/_6$ (немыслимое упругое удлинение – около 15 %). Значение $F_0(x_0)$ дает критическое напряжение разрыва всех связей $\sigma_{теор} = F_0/b^2 \approx E/12$ – около ${}^1/_{12}$ от модуля Юнга.

Эта «теоретическая прочность» непомерно велика: практический предел для используемых материалов $\sigma_в \approx E/100$. Причина в том, что модель предполагает одновременное разрушение всей решетки – «рассыпание на атомы», тогда как из-за неизбежной неоднородности структуры разрушение начнется в одной, «худшей» точке и будет распространяться как единственная трещина. («Материал с теоретической прочностью» вряд ли кому и понадобился бы – он «дышит»: если довести нагрузку в конструкции до $\sigma_{теор}$, ее упругое удлинение будет 15 %).

Вязкость разрушения. Важнее поднимать не предел прочности до уровня $\sigma_{теор}$, а удельную (на единицу площади) работу распространения

трещины G (но чем прочнее материал, тем работа G обычно ниже). Конструкций абсолютно без дефектов не бывает (и по способу изготовления, и по условиям эксплуатации). Важно знать, какой дефект приемлем и какой его размер должен надежно обнаруживаться, чтобы вовремя прекращать эксплуатацию конструкции.

Критерий старта трещины находится из сопоставления упругой энергии разгрузки материала вблизи трещины и работы разрушения G (задача Гриффитса, 1919 г.). Когда большой объем материала однородно растягивается напряжением σ, плотность упругой энергии в нем $u = \sigma^2/2E$. Около трещины длиной $2L$ напряжения перераспределяются: силовые линии ее обтекают, оставляя зону без напряжений площадью примерно πL^2. Из нее высвобождена упругая энергия $A_2 = u\pi L^2 = \pi L^2\sigma^2/2E$. Но на образование берегов трещины затрачена работа $A_1 = 2GL$, пропорциональная ее длине. Высвобождаемая энергия A_2 растет с длиной трещины квадратично, а A_1 – линейно. Критическое состояние – когда прирост затрат и высвобождение энергии равны: $dA_1/dL = dA_2/dL$ или $\pi L\sigma^2/E = 2G$. Тогда при постоянном напряжении σ трещины длиннее критического размера $L_{кр} = GE/\pi\sigma^2$ растут самопроизвольно (почти со звуковой скоростью). А для трещины любого данного размера L существует критическое напряжение $\sigma_{кр} = \sqrt{GE/\pi L}$, при котором начинается ее неограниченный рост. Удобнее переписать $\sigma_{кр} = K_{1c}/\sqrt{ML}$, где M взамен $\pi/2$ – фактор формы любой трещины (вычисляемый из теории упругости), а $K_{Ic} = \sqrt{2GE}$ – *критическая интенсивность напряжений* или *вязкость разрушения*. Для данного материала при данной температуре эта величина – константа. Она определяется из независимого эксперимента: измеряют номинальное (по исходному сечению) напряжение старта заранее созданной трещины известного размера L.

Если напряжение в конструкции σ, то степень риска от появления трещины длиной L указывает *интенсивность напряжений* $K_I = \sigma\sqrt{ML}$. Мгновенное разрушение наступит, когда будет достигнуто критическое $K_I = K_{Ic}$. Для практических расчетов конструкций по допустимому размеру трещины $L_{кр} = (K_{Ic}/\sigma)^2/M$ накоплены тома вычисленных значений M и экспериментально измеренных для разных материалов значений K_{Ic}. (Не очень удобное для сопоставлений K_{1c} соотношение единиц: 1 Н/мм$^{3/2}$ = $10^{-3/2}$ МПа$\sqrt{м}$; или 1 кг/мм$^{3/2}$ = 0,316 МПа$\sqrt{м}$).

Стандартную величину K_{Ic} измеряют на воздухе, но вообще она сильно зависит от среды испытания. *Коррозионное растрескивание под напряжением* – наиболее опасный для высокопрочных сталей вид коррозии. При совершенно не поврежденной на вид, блестящей поверхности ме-

талла в микротрещинах на ней, как в капиллярах, конденсируется роса – атмосферная влага. В ней растворяются оксиды азота и углерода из аэродромного воздуха, образуя электролит. Разность химических потенциалов структурных составляющих стали создает микроскопические гальванические элементы. В них электролиз воды на кромке трещины дает атомарный водород, поглощаемый металлом и участвующий в разрушении. Поэтому критическая интенсивность напряжений K_{Iscc} (*scc* – stress corrosion cracking) даже при сравнительно безобидных кратковременных испытаниях в воде оказывается в несколько раз ниже, чем на воздухе [9].

Ударная вязкость. При знании K_{Ic} сохраняется необходимость измерять и более простую характеристику вязкости – ударную вязкость, не только потому, что изготовление образцов и испытание много проще, быстрее и требует меньше металла. Это несколько иная характеристика работы разрушения. Если при измерении K_{Ic} цель – воспроизвести стационарные условия распространения трещины (с постоянной удельной работой G), то *ударная вязкость* суммирует работу пластического изгиба надрезанного образца при ударе с работой зарождения и распространения трещины в нем.

Пропорция этих составляющих зависит от остроты надреза – его радиуса «в корне»: 1 мм в образце *Менаже* (тип I по ГОСТ 9454) – ударная вязкость KCU; 0,25 мм – по *Шарпи* – KCV (тип IV по ГОСТ 9454). (Размерность МДж/м^2 – работа делится на начальную площадь живого сечения образца ≈0,8 см^2). Поскольку в образце для измерения K_{Ic} трещина готовая, только KCU или KCV как-то косвенно отражают возможности появления трещины. Какая из величин – KCU или KCV – ближе к условиям зарождения трещины в конструкции – зависит от геометрии концентраторов напряжений в ней.

Излом ударного образца имеет плоское дно – «хрупкий квадрат» (хотя по микростроению это часто вязкий ямочный излом). Он окружен с трех сторон откосами среза – «выбега трещины», когда ее пластическая зона достигнет поверхности образца. Поэтому легко измеряемая ширина откоса и есть радиус $r_{пл}$ пластической зоны трещины. Это почти та же величина, которую мы ищем в конечном счете, измеряя K_{Ic}. Только здесь трещина двигалась в пластически деформированном материале, отчего $r_{пл}$ может быть ниже, чем при измерении вязкости разрушения.

Но вместо имеющего очевидный смысл $r_{пл}$ рядом стандартов предписано измерять «долю хрупкого излома» в процентах: отношение площади хрупкого квадрата ко всему сечению образца. Тем самым складываются вместе две разные площади: с трех сторон – пластической зоны стационарной трещины, а с четвертой – зоны ее зарождения под надрезом.

Хладноломкость. Все перечисленные испытания выполняют при +20 °С, тогда как конструкция работает в диапазоне температур – хотя бы климатическом, от +60 °С до –60 °С. Когда сталь разрушается вязко (в шейке), излом «волокнистый», из «ямок» размером 0,5...5 мкм – следов слияния пор, возникавших в процессе разрушения от неких мелких включений иных фаз. С охлаждением ниже комнатной температуры предел текучести $\sigma_{0,2}(T)$ всех структур на основе α-железа растет. При некоторой температуре он сравняется с напряжением $\sigma_{ск}$ хрупкого скола (по кристаллографической плоскости наименьшего сцепления в решетке), которое не зависит от температуры. Чем ближе $\sigma_{0,2}(T)$ к $\sigma_{ск}$, тем меньше предшествующая сколу пластическая деформация φ, работа разрушения – площадь под диаграммой $s(\varphi)$ и ударная вязкость.

В отличие от сталей, содержащих крупные зерна феррита, в высокопрочных сталях нет резкого порога хладноломкости [10]: KCU(T) и $K_{Ic}(T)$ при охлаждении плавно падают в интервале шириной ≥100 К. Например, K_{Ic} при температуре жидкого азота (–196 °С) в стали ВКС9 (табл. 5.4) составляет 37 % от K_{Ic} при +20 °С. Для общей характеристики хладноломкости измеряют ударную вязкость KCU(T) для ряда температур, а для сдаточных норм обычно задают KCU^{-70} (по температуре эксплуатации) или же, «с запасом», KCU^{-196}.

Усталость. Долговечность почти всей техники определяют процессы *усталости* – зарождения и роста трещины от циклической нагрузки

Таблица 5.4. **Предел текучести $\sigma_{0,2}$ и вязкость разрушения K_{Ic} высокопрочных сталей**

№ п/п	Марка стали	$\sigma_{0,2}$, МПа	K_{Ic}, МПа $\sqrt{м}$
1	30ХГСН2А	1350	98
2	ВКС8 (35ХН3СМФ)	1500	98
3	300М (35ХН2С2МФ)	1580	68
4	ВКС9 (35ХН3С2МФ)	1600	98
5	Aermet100 (23Х3Н11К13М1)	1720	126
6	25Х5Н11М2Ю	1950	80
7	ЭП637 (25Н12К10М6)	2150	120
8	Н18К9М5Т (ВКС210)	2250	89
9	Р18	2400	21

$\sigma < \sigma_{0,2}$ ниже предела текучести. (Для усталостного разрушения сталей с углеродистым мартенситом – 30ХГСН2А, ВКС8, ВКС9 – достаточно напряжения всего в $(0,45...0,49)\sigma_{0,2}$) [10, 11].

Трещина зарождается в месте поверхностной перегрузки – от микропластических сдвигов близ царапин, рисок, надрезов. От разности сдвигов, совпадающих при нагружении и разгрузке не полностью, на поверхности металла появляется щель (или выступ) размерами в доли микрометра. Для одной из многих щелей случайные сдвиги за множество циклов нагружения сложатся так, что размер ее станет макроскопическим – появится трещина.

Далее тот же процесс повторяется уже в зоне перегрузки на кромке трещины. Перегрузку описывает интенсивность напряжений $K_I \sim \sigma\sqrt{L}$, а цикл нагружения – размах интенсивности напряжений $\Delta K_I = (K_I^{max} - K_I^{min})$. После N циклов средний прирост трещины за один цикл $(\Delta L/\Delta N)$ = = (0,01...100) мкм. Чем больше ΔK_I, тем больше прирост трещины за цикл: $(\Delta L/\Delta N) = C(\Delta K_I)^m$ (*закон Париса*), где измеренные $m = 2...6$. Поскольку $K_I \sim \sigma\sqrt{L}$, при постоянном номинальном напряжении σ усталостная трещина по мере роста самоускоряется.

Например, если $m = 2$, то уравнение роста $(dL/dN) \sim C\sigma^2 L$ и тогда $L \sim \exp(C\sigma^2 N)$, – т. е. с числом циклов N длина трещины нарастает экспоненциально. (А в показателе экспоненты – приложенное напряжение в квадрате!). Когда трещина достигает критического для данного напряжения σ размера $L_{кр} = (K_{Ic}/\sigma)^2/M$, образец разрушается мгновенно (разница в рельефе «усталостной» части излома – в виде серии бороздок как «годичных колец» на пне – и «хрупкого долома» видна и невооруженным глазом). Заметим, что число циклов до разрушения $N_{кр} \sim \ln(K_{Ic})$ зависит не только от темпа роста трещины, но и от «статической» вязкости разрушения: чем больше K_{Ic}, тем при большей площади трещины образец еще держит нагрузку.

Прогноз сложен потому, что темп $(\Delta L/\Delta N)$ зависит еще и от асимметрии цикла $R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$: при одинаковом ΔK_I можно испытывать по симметричному циклу $R = -1$; $(\sigma_{min} = -\sigma_{max})$, или только разгружая «до нуля» ($R = 0$; $\sigma_{min} = 0$), или не полностью ($0 < R < 1$). В разных условиях работы обратная деформация у вершины трещины разная – разное и накопление повреждения.

Для некоторых узлов конструкций важно обеспечить высокое допустимое напряжение всего на $10^2... 10^4$ циклов (например, циклов взлет-посадка для шасси), другие должны выдерживать $10^{11}... 10^{12}$ циклов (от вибраций и аэродинамического шума двигателя). Принятое в ГОСТ

испытание до 10^7 циклов задано всего лишь по возможности испытать за несколько суток образец, задавая частоту мотором от сети 50 Гц.

Расчеты конструкций на усталость исходят из испытаний двух типов. По ГОСТ испытывается в симметричном цикле ($R = -1$) серия образцов при разных напряжениях и определяется *предел выносливости* (*предел усталости*) σ_{-1} – наибольшее напряжение, при котором за 10^7 циклов разрушение не наступило. Однако это вовсе не гарантирует, что разрушения не будет и при большем числе циклов. Например, предел выносливости σ_{-1} мартенситно-стареющей стали Н18К9М5Т на базе 10^8 циклов на 8 % ниже, чем на стандартной базе 10^7 циклов [12].

Более информативно испытание с непрерывным измерением длины трещины L: при постоянной нагрузке σ интенсивность напряжений $K_I \sim \sigma\sqrt{L}$ растет, так что испытание одного образца дает всю кривую $(\Delta L/\Delta N) \sim (\Delta K_I)^m$ (а попутно и величину K_{Ic}). Здесь легко реализуются и испытания при разной асимметрии цикла R.

Догадка «если прочнее вообще, то прочнее и при усталости» не подтвердилась. Поэтому испытание на усталость необходимо, и его схему желательно выбирать поближе к условиям нагружения в конструкции. (В том числе с учетом температуры и коррозионной агрессивности среды).

Комплекс требований. Все рассмотренные выше характеристики необходимы, не взаимозаменяемы и интуитивно учитываются при выборе материала. Но только две из них могут непосредственно входить в расчеты конструкции: $\sigma_{0,2}$ и K_{Ic} (и константы C и m закона усталости $(\Delta L/\Delta N) = C(\Delta K_I)^m$ – если известны достаточно надежно).

С ростом энергонапряженности конструкций изменилась психология конструктора. Появилась *концепция безопасного разрушения*: надо обеспечить не отсутствие всегда и любых трещин (что невозможно), а возможно больший допустимый (докритический) размер для них. Например, если перечисленные в табл. 5.4 высокопрочные стали будут работать при напряжении, близком к пределу усталости σ_{-1}, то критический размер трещины $L_{кр} = (K_{Ic}/\sigma_{-1})^2/M \approx 10$ мм. Тогда регламент и разрешение дефектоскопии должны гарантированно выявлять в любом месте конструкции трещину размером около 1 мм.

Качество таких сталей и сопоставляется прежде всего на поле $\sigma_{0,2} - K_{Ic}$ (см. табл. 5.4). Не формализуемая на сегодня задача – выбор стали (и ее состояния) по совокупности характеристик прочности $\sigma_{0,2}$, $\sigma_в$, вязкости K_{Ic}, KCU, KCV и пластичности δ, ψ. В их наборе нет избыточности, а оптимальное их сочетание для каждого применения стали может оказаться разным. Хотя трудно сочетать высокий предел текучести $\sigma_{0,2}$ и высокую

вязкость разрушения K_{Ic}, но наиболее трудным считают получение высоких значений K_{Ic}, K_{Iscc} и σ_{-1} вместе.

Подразумевается также, что материал должен быть однородным в больших сечениях и изотропным – все эти характеристики одинаковы на образцах, вырезанных в любом направлении (например, вдоль и поперек оси вытяжки при ковке или прокатке) и в любом месте поковки. Иначе при сложном распределении напряжений в конструкции разрушение пройдет по слабой зоне «поперечного» нагружения.

Микроструктура. Уровень прочности и пластичности стали определен ее микроструктурой. При прочих равных условиях сочетание $\sigma_{0,2} - K_{Ic}$ лучше всех у пакетного мартенсита. Именно он – основа структуры всех высокопрочных сталей, применяемых в больших сечениях (т. е. без упрочнения пластической деформацией).

Во-первых, прочность мартенсита необычно высока в сравнении с остальными структурами в стали. Во-вторых, такую структуру можно получить одинаковой по всей толщине изделия, если легированием обеспечить сквозную *прокаливаемость* – на 100 % мартенсита при возможно медленном, «мягком» охлаждении – без термических напряжений, закалочных трещин или коробления детали. (Если же не получить 100 % мартенсита после закалки, то остаток свободного феррита или перлита приведет к хладноломкости).

Прокаливаемость стали растет с содержанием легирующих элементов, а особенно углерода. Но при концентрациях > 0,4 % C пакетный мартенсит сменяется более хрупким двойникованным. И кроме того, углерод резко понижает свариваемость. Поэтому высокопрочные стали либо безуглеродистые, либо содержат не более 0,35...0,40 % C.

Субструктурное упрочнение. Одно исходное зерно аустенита при образовании из него мартенсита разбивается на несколько пакетов, упакованных из длинных и тонких (0,1...1 мкм) переплетающихся кристаллов-реек с разной ориентировкой решетки. При росте реек граница фаз α/γ испускает дислокации, и их плотность достигает $\rho \sim 10^{11}...10^{12}$ см$^{-2}$.

Границы реек и дислокации внутри реек – два равноправных фактора упрочнения. Вклад дислокаций $\Delta\sigma/E \approx b\sqrt{\rho}$, где $b \approx 2,6 \cdot 10^{-8}$ см – кратчайшее межатомное расстояние, E – модуль Юнга. Вклад границ реек $\Delta\sigma \approx k_y/\sqrt{H}$, где H – их толщина и k_y – коэффициент Петча. В безуглеродистом мартенсите эти два вклада в предел текучести примерно равны [13]: $\Delta\sigma/E = 1,1 \cdot 10^{-3}$ и $1,35 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Но их сумма – менее половины от желаемого для высокопрочной стали $\Delta\sigma/E = 1,0 \cdot 10^{-2}$.

Сам по себе безуглеродистый мартенсит – не «рабочая» структура еще и потому, что его дислокационная структура неустойчива. Дислокаций так много, что их смещения только внутри рейки достаточно для деформации $\gamma \sim 10^{-2}$ без упрочнения и даже с аннигиляцией дислокаций (при их встрече на границе реек). Поэтому упрочнение пакетного мартенсита в начале деформации слабое (показатель упрочнения $n < 0,01$), отчего течение сразу локализуется в шейке, при низком равномерном удлинении $\varphi_{равн} \approx n$.

Преодолеть это неотъемлемое свойство пакетного мартенсита за счет состава твердого раствора нельзя. Углерод как примесь внедрения сильно тормозит все дислокации. При его атомной доле $c_C \le 2 \cdot 10^{-2}$ концентрационное упрочнение $K = (d\sigma_{0,2}/dc_C)/E = 0,4$. Уже при умеренных концентрациях $c_C \sim 6 \cdot 10^{-3}$ упрочнение от углерода $\Delta\sigma_s/E = Kc_C$ превосходит субструктурное. Но поскольку он воздействует непосредственно на подвижность одиночной дислокации, вся диаграмма деформации $\sigma(\varepsilon)$ поднимается вместе с пределом текучести, не меняясь в остальном – течение неустойчиво по-прежнему, и только напряжение скола $\sigma_{ск}$ достигается раньше – углеродистый мартенсит хрупкий.

Если примесь внедрения – сильное препятствие, то примеси замещения в сравнении с ней – слабое, «прозрачное» для дислокаций. Поэтому предел текучести, например, нелегированного и высоколегированного – до 31 % Ni – мартенсита при равном содержании углерода ($c_C \ge 1 \cdot 10^{-3}$) не различается.

Упрочнение частицами. «Исправить» диаграмму деформации мартенсита $\sigma(\varepsilon)$ – увеличить показатель упрочнения n – можно, вводя частицы второй фазы за счет распада твердого раствора.

На ранних стадиях распада решетка мелких выделений может быть хорошо сопряжена с решеткой железа. Тогда дислокации при движении их перерезают. Крупные несопряженные частицы не перерезаемы, и тогда скольжение идет только в матрице. В первом случае частицы вносят сопротивление движению дислокации $\Delta\sigma/E \sim v$, зависящее только от объемной доли частиц v. Во втором случае дислокации «продавливаются» в промежуток между частицами тем труднее, чем меньше расстояние между ними, пропорциональное их размеру d. Тогда $\Delta\sigma/E \sim \sqrt{v}/d$ зависит и от размера частиц.

Другое отличие в том, что сопряженные, перерезаемые частицы действуют независимо от остальной структуры и поднимают всю диаграмму деформации мартенсита $\sigma(\varepsilon)$ равномерно. Если же частица не перерезаема, то всякая дислокация, обойдя ее вокруг, оставит около нее

«петлю Орована» – так дислокации накапливаются и диаграмма σ(ε) становится круче [13].

Чтобы поднять только предел текучести, могут быть выгоднее частицы сопряженные, но чтобы поднять и показатель упрочнения *n*, нужны несопряженные (хотя лучше тоже мелкие).

Мартенситные стали. Типы высокопрочных мартенситных сталей и различаются выбором упрочняющих частиц. Это могут быть карбиды железа типа Fe_3C (№№ 1–4 в табл. 5.4), карбиды легирующих элементов (Mo_2C; $Cr_{23}C_6$) или интерметаллиды – соединения легирующих элементов с железом (как Fe_2Mo) или между собой (как NiAl).

Стали с углеродом подвергают низкому отпуску (200...300 °С). Прочность после отпуска сохраняется: хотя углерод ушел из раствора внедрения, упрочнение создали наночастицы карбидов. «Смягчение» наступит лишь с появлением и укрупнением равновесного карбида – цементита. Рекордные в этой группе – стали ВКС8 и ВКС9 (ВИАМ) [11]. Никель в них не только дает прокаливаемость, но и ослабляет хладноломкость. Остаточные (после закалки) карбиды не крупнее 0,1 мкм, и их всего 0,5 %. (Для сравнения в табл. 5.4 приведена инструментальная быстрорежущая сталь Р18: при том же содержании углерода в мартенсите в ней много карбидов крупнее 1 мкм – в результате вязкость разрушения K_{Ic} ниже в 5 раз.)

Интерметаллиды и специальные карбиды выделяются при отпуске около 500 °С. Типичная безуглеродистая мартенситно-стареющая сталь Н18К9М5Т упрочнена наночастицами интерметаллида Fe_2Mo. Они перерезаемы, так что показатель упрочнения и после старения остается низким. Вязкость обеспечена тем, что углерод и азот связаны титаном в мелкие карбонитриды, а их остаток в растворе не дает деформационного старения из-за большого содержания никеля. Никель дает и прокаливаемость, а чтобы после закалки не оставалось аустенита, потребовалось много кобальта.

«Высший пилотаж» легирования – ввести в такие стали углерод и обеспечить при отпуске одновременное выделение наночастиц двух типов – интерметаллидов и карбидов. Одни перерезаются дислокациями, другие нет, и если изменять их пропорцию, можно при неизменно высоком пределе текучести регулировать показатель упрочнения и вязкость. Так, в стали 25Н12К10М6 (А. Г. Рахштадт и А. И. Плохих) получили рекордное для больших сечений сочетание прочности и вязкости (№ 7 в табл. 5.4) за счет интерметаллида Fe_2Mo и карбида Mo_2C. Другой вариант – сталь без кобальта 25Х5Н11М2Ю (№ 6 в табл. 5.4), упрочняемая интерметаллидом NiAl и карбидами Mo_2C и $Cr_{23}C_6$ (А. Г. Рахштадт и П. П. Андреев). Сбалансированное легирование таких сталей трудно: чтобы получать из раствора много интерметаллидов, нужно большое содержание никеля. Но несмотря на это, надо добиться полного превращения аустенита в пакетный мартенсит (например, трехкратной обработкой холодом).

Разрушение мартенсита. Обычный вид излома мартенсита – *квазискол*. Перед фронтом магистральной трещины происходит скол реек по плоскости (001), затем срезаются перемычки между фасетками скола. Работа *G* мала, так как сосредоточена в узком слое среза. Чем мельче зерно и пакет, тем тоньше рейки в нем, мельче фасетки скола в них, труднее их зарождение и слияние. Поэтому при очень мелком зерне (в несколько микрометров) сопротивление квазисколу $\sigma_{ск}$ настолько высокое, что становится возможен вязкий ямочный излом. Прежде чем напряжение $\sigma_{ск}$ будет достигнуто, от металла отслаиваются редкие инородные включения в нем (обычно 0,1...0,01 % оксидов, нитридов, силикатов, сульфидов в виде частиц размером 0,1...1 мкм). Металл течет около включения, образуя полость-пору. Перемычки между соседними порами в конце концов сужаются «в нож», и поры сливаются в «ямочный излом» – «естественный» вязкий излом с наибольшей возможной работой разрушения *G*.

Работу *G* задают при этом два параметра: напряжение массового рождения пор на включениях и деформация до их слияния. То и другое зависит от размеров включений сульфидов или карбонитридов и от расстояния между ними. Чем чище металл и чем мельче включения, тем больше вязкость.

В поковках и прокате сульфиды вытянуты, отчего и работа разрушения анизотропна. Хотя для стали ВКС9 при $\sigma_в > 2000$ МПа считают приемлемым по 0,005 % S и P, но даже при содержании 0,002 % S вязкость разрушения высокопрочной стали с 0,4 % С «поперек волокна» на 16 % ниже, чем вдоль. Когда после очистки до 0,0008 % S она выросла с $K_{Ic} = 51$ МПа$\sqrt{м}$ до $K_{Ic} = 78$ МПа$\sqrt{м}$, анизотропия K_{Ic} еще сохранялась.

Используют два приема: снижают общее содержание серы и «округляют» и измельчают сульфиды *модифицированием*, заменяя MnS недеформируемыми тугоплавкими CeS, LaS, MgS.

Зернограничное разрушение. По мере того как пакет мартенсита становится более вязким, путь разрушения может перейти на границы зерна исходного аустенита. Они ослаблены заранее моноатомным сло-

ем фосфора, собирающимся еще при нагреве под закалку, около 850 °С. Обогащение границ фосфором доходит до 2...3 порядков, а для разрушения достаточно 3 % (ат.) Р в моноатомном слое. Поэтому обычная (в ГОСТ 4543) норма ≤ 0,025 % Р для высокопрочной стали неприемлема.

Разрушение по границе начнется, когда концентрация напряжений у границы достигнет некоторого критического уровня $\sigma_{зг}$, зависящего от содержания фосфора на ней.

Величина ударной вязкости складывается из работы пластического изгиба образца и собственно разрушения. Сопротивление пластическому течению $\sigma(T)$ с охлаждением растет. Поэтому чем ниже температура, тем при меньшей общей деформации будет достигнуто $\sigma(T) \doteq \sigma_{зг}$ и начнется зернограничное разрушение. Так фосфор вызывает хладноломкость, которая отличается от «обычной» тем, что излом зернограничный. Чем крупнее зерно, тем сильнее концентрация напряжений у его границ, и тем раньше и сильнее проявляется зернограничная хрупкость.

Для выделения интерметаллидов нужен более высокий отпуск – около 500 °С. При этой температуре аналогичные сегрегации и зернограничное охрупчивание дают также сурьма и олово (при их концентрации в стали ~10^{-3} %). Поэтому высокопрочные стали должны быть чистые и мелкозернистые. Им нужны микродобавки сильных карбидообразователей, чтобы наночастицы (10...100 нм) карбонитридов (TiC, NbC, VC), устойчивые при температуре растворения интерметаллида, воспрепятствовали росту зерна аустенита.

Действие фосфора и сурьмы отчасти нейтрализуется молибденом, который замедляет их сегрегацию, образуя трудноподвижные пары атомов Mo–P. Но молибден уйдет из твердого раствора, если образует собственный карбид Mo_2C. Фосфор связывают также в нерастворимый фосфид редкоземельными элементами. Наилучшей мерой против зернограничной хрупкости стали 25Н12К10М6 оказалось введение в хорошо раскисленный расплав комплекса: 0,07 % Се, 0,05 % Mg, 0,03 % Nb, 0,005 % В.

Необратимую отпускную хрупкость после отпуска при 350 °С вызывает и разрушение по границам реек, где от распада прослоек остаточного аустенита выпадают ленты цементита. Аналогичное явление в безуглеродистых мартенситно-стареющих сталях – хрупкость от «перестарения», когда по границам реек частицы интерметаллида укрупняются.

Выплавка. Высокопрочные стали получают обычно переплавными процессами: электрошлаковым (ЭШП), вакуумно-индукционным (ВИ), вакуумно-дуговым (ВДП), электроннолучевым (ЭЛП). Используют двойной переплав: ВИ + ВДП, ВДП + ЭЛП. При этом ЭШП удаляет серу, но не меняет содержание фосфора и может даже увеличивать содержание водорода (при отсыревшем шлаке) и азота. Высокотемпературные вакуумные процессы отчасти испаряют фосфор.

Выплавка должна обеспечивать низкое содержание водорода. Вязкость разрушения K_{Ic} мартенситно-стареющей стали от ввода $2 \cdot 10^{-4}$ % Н падает вдвое. При содержании > $2 \cdot 10^{-4}$ % Н возможно *замедленное разрушение* высокопрочной стали под рабочей нагрузкой (за часы и месяцы). Его существенно ускоряют и сера, и фосфор, способствующие выделению молекулярного водорода на сульфидах и на границах зерна.

Для крупных поковок важны условия кристаллизации. Следует подавлять дендритную ликвацию, так как отклонения состава от оптимума в любую сторону порождают нежелательные структуры. Так, обусловленные ликвацией 5 % феррита в стали ВКС9 дают площадки скола, чем заметно снижают вязкость разрушения.

Остаточный аустенит. После закалки всегда (а после низкого отпуска часто) кроме мартенсита в структуре есть остаточный аустенит. Это мягкий ГЦК раствор Fe_γ–С. Пониманию его роли и целенаправленному использованию мешает то, что одновременно есть два структурных типа остаточного аустенита, которые по-разному ведут себя при отпуске, охлаждении и под нагрузкой.

Аустенит остается в виде лент (0,1 мкм и тоньше) между некоторыми рейками в пакете, но в виде клиньев и «островов» (поперечником ~ 1 мкм) между «молниями» линз мартенсита (или игл бейнита). При отпуске аустенит может превращаться (в зависимости от состава) в мартенсит, либо в бейнит, либо в феррит и цементитную ленту. При деформации он может сохраняться либо превращаться в мартенсит. У двух типов остаточного аустенита разная устойчивость и при отпуске, и при деформации.

Если остаточный аустенит при деформации стабилен, он понижает предел текучести. Зерна остаточного аустенита размером 2...6 мкм превращаются в мартенсит быстро, а более мелкие – лишь после больших деформаций. Тонкий «междуреечный» аустенит может при отпуске обогащаться углеродом и стабилизироваться настолько, что не превращается и при деформации.

Не подверженные сколу ГЦК-включения образуют вязкие перемычки-«мосты» позади фронта трещины. Если же аустенит превращается в углеродистый мартенсит перед фронтом макротрещины, происходит его скол и вязкость падает. Когда мартенсит образуется только при больших деформациях перемычек между «ямками» вязкого излома, работа G

может и повышаться. А поскольку стабильность аустенита при деформации зависит и от температуры, возможно противоположное его влияние при разных температурах испытания.

Сведения о влиянии аустенита на вязкость разрушения противоречивы, потому что обычно не изучена «его судьба» при деформации. Прослойки стабильного аустенита повышали вязкость разрушения сталей с кремнием. Но 5 % аустенита в виде прослоек по 10...20 нм между реек снижали вязкость разрушения стали ВКС9, хотя повышали предел усталости [11]. Когда ступенчатая закалка дала 8 % аустенита в виде «клиньев» размером до 5 мкм, предел текучести снизился на 20 % (при неизменном $\sigma_в$), вязкость разрушения – на 18 %, ударная вязкость – на 10 %, но темп усталости $\Delta L/\Delta N$ при этом замедлился.

По сходной причине не может быть однозначного вывода о пользе или вреде появления после закалки бейнита. Сам по себе он несколько мягче отпущенного мартенсита, но при его образовании углерод частично оттесняется в исходный аустенит. Из такого аустенита далее при закалке может получиться высокоуглеродистый (хрупкий) мартенсит, а может и остаться достаточно стабильный аустенит. Если он не распадется ни при отпуске, ни под нагрузкой, вязкость будет выше, а если превратится в мартенсит – станет фактором охрупчивания. Разные температура и время образования бейнита меняют исход.

Ступенчатая закалка стали ВКС9 на 10...30 % бейнита ухудшала только пластичность поперечных образцов (не меняя иных свойств), но при 36 % бейнита вязкий излом сменился квазисколом (возможно, по высокоуглеродистому мартенситу) [11].

Перспективы. Для крупных поковок практически исключено упрочнение и холодной, и горячей пластической деформацией (термомеханической обработкой). Поэтому они не могут сравняться с проволокой, где волочением достигается в тонких сечениях прочность до 4500 МПа (для углеродистых сталей – при структуре тонкого перлита, а для безуглеродистых – за счет мартенситного превращения при деформации) [14].

Любые структурные решения будут эффективны лишь при высоком уровне металлургической технологии: чистой шихте; последовательной защите от водорода; точно дозированном по фактическому составу расплава вводе раскислителей, модификаторов и микролегирующих; условиях кристаллизации, подавляющих дендритную ликвацию, пористость и последующую строчечность структуры и включений.

На каждом пути есть жесткие ограничения «прочность ценой пластичности». Предвидимые варианты их обхода: «выпрямление» диаграммы деформации за счет сочетания упрочнения наночастицами карбидов и интерметаллидов; целенаправленное управление стабильностью остаточного аустенита для «укрепления» пакета вязкими прослойками; измельчение зерна микролегированием; защита его границ за счет чистой исходной шихты и модифицирования расплава; выявление и обеспечение оптимального размера и распределения неметаллических включений. При этом нет уверенности в том, что на пути к более высокой конструктивной прочности стандартных характеристик свойств и структуры будет достаточно для объективного выбора варианта, наилучшего в конструкции. Продвижение потребует развития методов механических испытаний и измерений структуры и изломов.

КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

Уже в XVIII в. было известно, что хром практически не растворяется в кислотах и что коррозионная стойкость его обусловлена так называемым пассивирующим слоем, который образуется на поверхности металла при воздействии окислительной среды. Гипотеза, объясняющая пассивность металла, была предложена в 1907 г. В. А. Кистяковским, который, изучая степень устойчивости железа в химических реагентах, обнаружил, что на поверхности железа образуется тонкая невидимая стекловидная пленка оксида железа, которая и защищает металл от коррозионного воздействия той или иной среды.

В 1910 г. сотрудники фирмы «Крупп» В. Борхерс и Ф. Моннартц получили обезуглероженные сплавы системы Fe–Cr, обладавшие повышенной коррозионной стойкостью в водо-воздушной среде, которые, в принципе, могли стать основой для создания промышленных нержавеющих сталей ферритного класса. Тогда же Ф. Моннартц установил минимальное содержание в железе хрома (12 %), начиная с которого появляется пассивация, т. е. образование на поверхности стали тонкого оксидного слоя, который и защищает металл от воздействия среды. Толщина этого слоя составляет 20...30 Å, т. е. несколько межатомных расстояний.

Датой изобретения широко применяемых коррозионностойких сталей типа 18-8 принято считать 1912 г., когда после многолетних опытов сотрудники фирмы «Крупп» Б. Штраус и Э. Маурер разработали состав стали с оптимальными содержаниями хрома 17...18 % и никеля 8...9 % в железе. Отметим, что появление нержавеющих сталей произошло почти одновременно в четырех странах: Германии, Англии, США и Франции.

За 90 лет существования нержавеющие стали превратились в основной конструкционный материал для многих отраслей промышленности. Ряд технологий в химическом производстве, в целлюлозно-бумажной промышленности, атомной энергетике, в авиационном моторостроении и в других отраслях промышленности без использования нержавеющей стали просто неосуществим. В настоящее время коррозионностойкой стали в мире производится 17 млн.т, в России – около 85 000 т.

Широкое использование нержавеющих сталей предъявляет к ним множество особых требований. Одни должны быть особо твердыми, другие – очень пластичными, третьи – немагнитными. Поэтому потребовалась стандартизация и классификация нержавеющих сталей. В России основным техническим классификатором стал ГОСТ 5632, в зарубежных странах появились свои стандарты: AISI и ASTM в США, DIN в ФРГ, BS в Великобритании, AFNOR во Франции, SIS в Швеции, SUS в Японии и т. д. По ГОСТ 5632 коррозионностойкие стали и сплавы классифицируются по восьми классам.

Стали мартенситного класса содержат обычно 13...18 % хрома и 0,2...1,1 % углерода. При охлаждении от высоких температур стали претерпевают фазовое $\alpha \to \gamma \to \alpha$-превращение, т. е. стали этого типа могут принимать закалку, и в их структуре формируется мартенситная (плюс карбиды) структура с очень высокой твердостью HRC ≥ 40...55, но с весьма низкими значениями пластичности и ударной вязкости. Служебные свойства этих сталей получают закалкой с последующим отпуском. Если мартенситную сталь необходимо разупрочнить для придания ей формы конкретной детали, она подвергается отжигу или высокому отпуску. После придания стальной заготовке формы готовой детали, последняя вновь закаливается и отпускается для получения комплекса служебных свойств.

Механические свойства сталей мартенситного класса после закалки с 1010...1050 °С: $\sigma_в$ = 650...2000 Н/мм^2, $\sigma_{0,2}$ = 440...2000 Н/мм^2, δ_5 = 2...16 %, ψ = 10...55 % [15]. Таким образом, нержавеющие стали мартенситного класса после закалки и отпуска характеризуются высокой твердостью, низкими значениями пластичности и свариваемости; их нельзя подвергать гибочным операциям в холодном состоянии.

Стали мартенситного класса (Fe–13Cr) используются для изделий, работающих в слабоагрессивных средах, клапанов гидравлических прессов, предметов домашнего обихода и др. Из них изготавливают режущий, мерительный и хирургический инструмент, пружины, карбюраторные иглы, пластины клапанных компрессоров. Из стали системы Fe–18Cr изготавливают шарикоподшипники высокой твердости для нефтяного оборудования, материал для ножей, износостойкие детали машин и т. п.

С целью улучшения комплекса пластических и вязких свойств в сталях этого типа снижают содержание углерода до 0,08...0,12 % и добавляют небольшое количество (до 2 %) никеля с одновременным повышением содержания хрома до ≈ 17 %. При таком соотношении компонентов в стали формируется смешанная мартенсито-ферритная структура. Стали на такой основе 08Х13–12Х13, 14Х17Н2 и другие относят к сталям *мартенсито-ферритного* класса. По сравнению со сталями мартенситного класса они обладают меньшей твердостью, более пластичны и удовлетворительно свариваются.

В общем случае для сталей системы Fe–13Cr характерна пониженная стойкость к коррозионному растрескиванию и точечной коррозии в средах, содержащих ионы хлора. Все стали мартенситного и мартенсито-ферритного класса ферромагнитны и сохраняют магнитность после термической обработки.

Хромистые стали ферритного класса. Существенное повышение коррозионной стойкости в хромистых сталях достигается при повышении содержания хрома до 17 % и более. Стали на основе Fe–17...28Cr объединены в *ферритный класс*. Почти все стали ферритного класса являются однофазными при нагреве и охлаждении, т. е. не имеют фазовых превращений, и по этой причине не могут быть упрочнены термической обработкой. Присадка в ферритные стали титана – сильного ферритообразующего элемента, обычно в количестве не менее 5 % Ti, способствует стабилизации в структуре α-фазы (феррита), снижает склонность к росту зерна при нагреве стали под горячую деформацию, улучшает условия свариваемости за счет того, что титан тормозит рост зерна в околошовной зоне. Стали ферритного класса – это вторая по объемам производства и использованию группа сталей после аустенитных хромоникелевых. Объемы производства сталей этого класса оцениваются в 25...30 % от общего мирового производства коррозионностойких сталей.

Наиболее распространенными марками ферритных сталей являются: 08Х17Т, 08Х18Т1, 08Х18Т, 15Х25Т, 15Х28. Последние две марки используются и как жаростойкие стали для работы при температурах до 1050...1100 °С. Все стали ферритного класса не содержат в своем составе дорогостоящего никеля, что является их несомненным преимуществом. В то же время главный недостаток ферритных сталей – повышенная хрупкость при комнатных (+20 °С) и отрицательных температу-

рах — существенно сдерживает их более широкое применение. По этой причине стали данного класса не рекомендуется использовать в конструкциях, где имеются ударные виды нагружения, хотя современными технологическими приемами в сталях с 17...18 % хрома достигается комплекс механических свойств, позволяющий во многих случаях проводить полноценную замену дорогостоящих, но сохраняющих вязкость при отрицательных температурах хромоникелевых сталей.

Из сталей ферритного класса (Fe–18Cr) изготавливают предметы домашнего обихода и кухонной утвари, оборудование заводов пищевой и легкой промышленности, системы выхлопных газов автомобилей и др. Стали (Fe–25...28Cr) используются для сварных конструкций, работающих при температурах не ниже –20 °С без ударных нагрузок; для деталей печной арматуры с рабочей температурой до 1000 °С: чехлы термопар, трубы пиролизных установок, теплообменников; как коррозионностойкий материал при температурах эксплуатации до 300...350 °С для сред окислительного характера; для оборудования по производству каустической соды и др.

Суперферриты. Примерно в середине прошлого века в металлургии интенсивно внедрялась внепечная обработка металла, в частности, вакуумная, которая позволяла эффективно очищать металл от углерода, кислорода и азота. Эти элементы во многом ответственны за загрязнение стали неметаллическими включениями и за склонность высокохромистых сталей к хладноломкости. По мере внедрения и развития в металлургии вакуумных технологий появилась возможность для разработки ферритных сталей с суммарным содержанием углерода и азота ≤ 0,02 %. В этих условиях в сталях не возникает склонность к межкристаллитной коррозии (рис. 5.4). Такие стали получили название *суперферритов*. В России был разработан и освоен промышленностью ряд марок таких сталей с содержанием 18 и 25 % хрома, 0,1 % углерода, 0,15...0,35 % Ti. Некоторые марки стали выпускаются с добавками 1,5...2,8 % молибдена и 0,1...0,5 % ниобия. Эти стали имеют порог хладноломкости не выше –50 °С, следовательно, могут применяться для работы при отрицательных температурах.

Коррозионные свойства суперферритов, особенно стойкость к коррозионному растрескиванию, значительно выше свойств, которые показывают в тех же условиях хромоникелевые аустенитные стали типа 18-10 и железоникелевые сплавы типа 06ХН28МДТ (рис. 5.5).

Стали аустенитного класса. Выше было отмечено, что все хромистые нержавеющие стали ферромагнитны и склонны к хрупкости при отрицательных температурах. По этой причине в ряде конструкций стали этого типа не могут быть использованы. В этих случаях используют стали *аустенитного класса*, которые свободны от недостатков хромистых сталей.

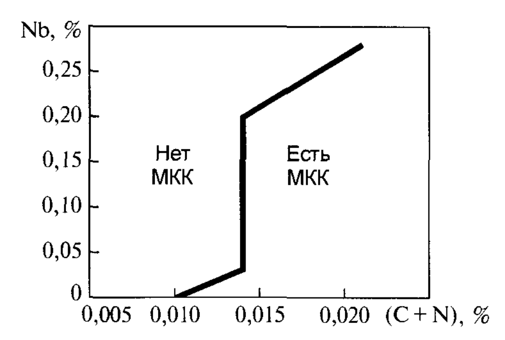


Рис. 5.4. Влияние углерода и азота на устойчивость против межкристаллитной коррозии (МКК) стали с 19 % Cr и 2 % Mo (1250 °С, 1 ч)

Хромоникелевые стали представляют наиболее распространенный класс коррозионностойких сталей, производство которых в мире составляет около 70...75 % от общего производства нержавеющих сталей. Из этого количества львиная доля приходится на стали, за которыми в мировой практике закрепилось общее наименование стали типа 18-10, содержащие 18 % хрома и 10 % никеля. Кроме указанных элементов, стали могут содержать молибден, титан, ниобий и другие элементы, придающие сталям специфические и специальные свойства. Все стали аустенитного класса практически немагнитны при комнатной температуре, имеют однофазную структуру, поэтому не могут быть упрочнены закалкой. Для этих ста-

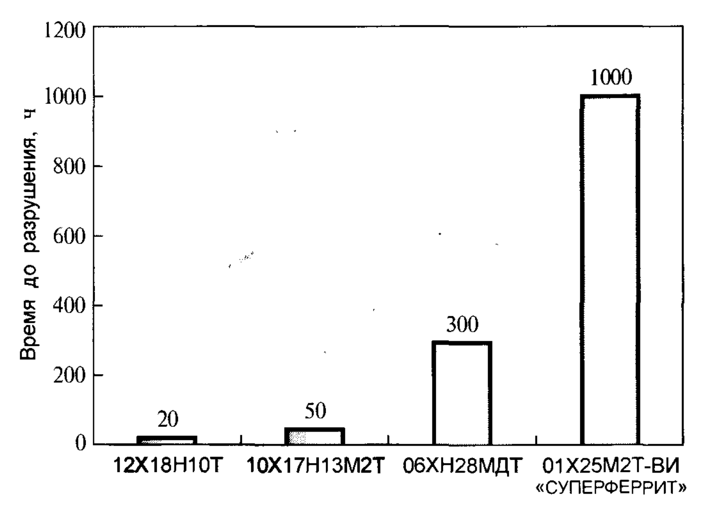


Рис. 5.5. Сравнительные данные по устойчивости различных типов нержавеющих сталей к коррозионному растрескиванию

лей операция закалки (нагрев до 1000...1050 °С с последующим охлаждением на воздухе или в воде) является разупрочняющим видом термообработки.

Хромоникелевые стали аустенитного класса типа 18-10 при определенных температурно-временных условиях могут претерпевать фазовые превращения, в которых происходит:

– выделение избыточных карбидных фаз и σ-фазы при выдержках в интервале температур 450...900 °С;

– образование в аустенитной основе δ-феррита при длительном пребывании стали в области температур 1200 °С и выше;

– превращение аустенита в α-фазу мартенситного типа при достаточно глубоком (порядка минус 150...200 °С) охлаждении или при совместном воздействии низких температур и пластической деформации.

С первым из перечисленных фазовых превращений связывают появление в сталях типа 18-10 склонности к межкристаллитной коррозии (МКК) – наиболее опасного вида коррозионного разрушения. Температурный интервал 500...800 °С – тот интервал, пребывания стали в котором следует избегать. Температурно-временные условия появления склонности стали к МКК в первую очередь определяются содержанием углерода, находящимся в твердом растворе. Например, сталь Х18Н12 при содержании 0,084 % С приобретает склонность к МКК уже при выдержке в интервале 750...800 °С в течение 1 мин, при содержании 0,054 % С минимальное время для возникновения склонности к МКК составляет 10 мин, а при 0,021 % С – более 100 мин. При этом, чем меньше в

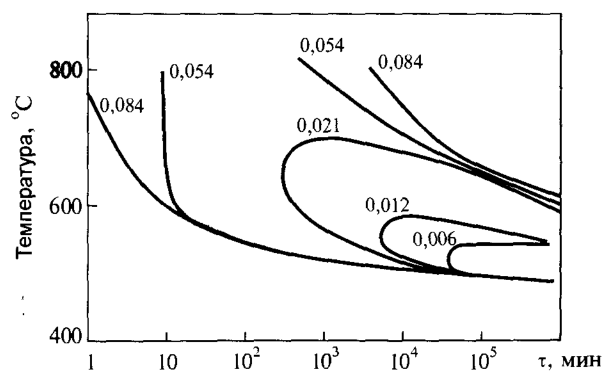


Рис. 5.6. Влияние содержания углерода (цифры у кривых) на стойкость стали Х18Н12 против межкристаллитной коррозии

стали содержание углерода, тем при более низкой температуре сталь будет приобретать склонность к ММК (рис. 5.6). Понятно, что эти рассуждения актуальны прежде всего для случаев, когда сталь подвергается сварочным операциям. Считается, что склонность к МКК в стали не возникает при содержании углерода ≤ 0,03 %. Тем не менее снижение углерода до содержаний 0,012 и даже до 0,006 % не гарантирует полной стойкости стали к МКК. Существует интервал температур 500...550 °С, пребывание в котором в течение 10^4...10^5 мин вызывает в стали, содержащей всего 0,006 % углерода, склонность к МКК, и поэтому представляет опасность в работе. Чтобы избавиться от возникновения в хромоникелевой стали склонности к МКК, в нее вводят сильный карбидообразующий элемент, обычно это титан, реже ниобий. Образуя при высоких температурах карбиды TiC или NbC, сталь приобретает стойкость к МКК, в том числе после провоцирующих нагревов. При введении в сталь указанных элементов карбид $Cr_{23}C_6$, ответственный за возникновение в стали склонности к МКК, не образуется. В соответствии с этим стали, в составе которых отсутствуют карбидообразующие элементы, например стали 08Х18Н10, 03...05Х18Н10, 17Х18Н9, называются *нестабилизированными*; стали, содержащие в своем составе карбидообразующие элементы, называют *стабилизированными*: 08...12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т и др.

При втором фазовом превращении – образовании при высоких температурах в аустенитной основе δ-феррита – стараются управлять как составом стали, так и технологическими приемами. При наличии в стали δ-феррита в количествах 5...10 % улучшается свариваемость стали; при содержаниях δ-феррита более 15...20 % ухудшается обрабатываемость стали давлением при горячей деформации: ковке, прокатке и т. д. Управляют количеством образующегося в стали δ-феррита с помощью регулирования соотношением ферритообразующих (хрома, титана, молибдена, кремния и др.) и аустенитообразующих (углерода, азота, никеля, марганца, меди и др.) элементов. Для этого используют известную диаграмму Шеффлера (рис. 5.7).

Количество δ-феррита в сталях в промышленных условиях контролируют чаще всего на литых пробах с помощью ферритометров различной конструкции и оценивают в баллах. Зависимость баллов и процентов δ-феррита в стали с достаточной для практики точностью определяется следующими соотношениями:

Балл δ-фазы	0,5	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
% δ-фазы	До 2	2–3	4–5	6–7	8–10	11–15	16–20	21–30	31–40	> 40

Наконец, третье возможное фазовое превращение в аустенитных хромоникелевых сталях – образование α-фазы мартенситного типа, наблюдается в очень специфичных условиях раздельного или совместного воздействия холодной деформации и низких температур. Так, в сталях 03Х18Н8 и 03Х18Н10 α-мартенсит образуется при охлаждении до –60 и –196 °С, а в стали 03Х18Н12 при –250 °С.

Металлопрокат из аустенитных нержавеющих сталей, как было отмечено выше, – наиболее распространенный вид металлопродукции из высоколегированных сталей, применяемый практически во всех областях промышленности и строительства. Такая востребованность аустенитных хромоникелевых сталей обусловлена уникальным комплексом физико-механических и коррозионных свойств. Стали этого класса парамагнитны, имеют только им присущее сочетание прочности, пластичности, вязкости вплоть до водородных (–253 °С) и гелиевых (–269 °С) температур, свариваемости, коррозионной стойкости во многих средах окислительного характера. Эти стали широко используются для сварных конструкций различного назначения в химической, пищевой и других отраслях промышленности и машиностроении.

Хромоникельмолибденовые стали. С целью дальнейшего повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей для работы в средах

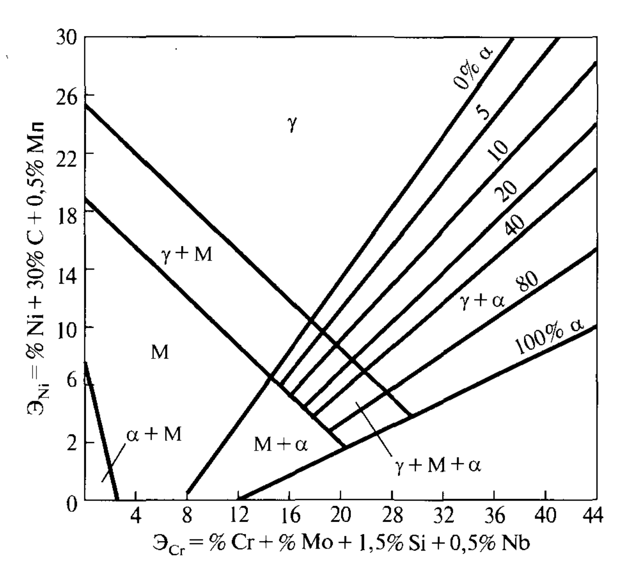


Рис. 5.7. Структурная диаграмма для хромоникелевых коррозионностойких сталей (диаграмма Шеффлера)

повышенной агрессивности, например в производстве фосфорной и уксусной кислот, а также в средах, содержащих ионы хлора, в них стали вводить молибден в количествах от 2 до 6 % при сохранении хрома на уровне 16...18 % и увеличении содержания никеля до 13...16 %. Повышение содержания никеля в сталях этого типа обусловлено, в основном, необходимостью компенсировать ферритообразующее действие молибдена, чтобы в стали сохранить аустенитную структуру. Появилась группа аустенитных хромоникельмолибденовых сталей, обладающих существенно более высокой коррозионной стойкостью и сохранивших уникальное сочетание физико-механических свойств хромоникелевых сталей. К этому типу сталей относятся стали 09...10Х17Н13М2(3)Т, 03Х17Н14М3, 03Х18Н16М3-ВД и др.

Аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей типа 18-10 и 17-13-3 в стандартах промышленно развитых государств достаточно много. Они имеют весьма широкий спектр применения. В частности, стали типа Fe–17Cr–10Ni–3Mo–Ti (ЭИ448) широко используют для сварных конструкций, работающих в кипящих фосфорной кислоте, 10%-ной серной, уксуснокислой кислоте, в производстве мочевины и других средах повышенной агрессивности.

Хромомарганцевые и хромоникельмарганцевые стали. Стремление сохранить комплекс свойств хромоникелевых аустенитных сталей и одновременно удешевить их посредством уменьшения в составе дорогостоящего никеля привело к созданию группы хромоникельмарганцевых и хромомарганцевых аустенитных сталей, в которых никель частично или полностью заменен марганцем.

Стали группы Cr–Mn–N в средах слабой агрессивности могут достаточно эффективно заменять хромоникелевые стали. Марганецсодержащие аустенитные стали имеют более высокий предел текучести при комнатной температуре при сохранении пластичности на уровне или даже несколько выше хромоникелевых сталей. Наиболее применимы из указанной группы стали 10Х14Г14Н4Т (ЭИ711), 07Х21Г7АН5 (ЭП222), 10Х14АГ15 (ДИ13), 10Х13Г18Д (ДИ61).

Таким образом, марганцовистые аустенитные нержавеющие стали имеют более высокий предел текучести при комнатных температурах, чем хромоникелевые стали. Термическая обработка этих сталей идентична хромоникелевым, но марганцевый аустенит имеет существенные отличия от хромоникелевого прежде всего по характеру протекания карбидной реакции при нагреве в интервале 500...800 °С. Основной избыточной фазой, выделяющейся в хромомарганцевых сталях, в том числе

23 – 6928

сталях с азотом, является карбид $Cr_{23}C_6$, в то время как в хромоникелевых сталях наряду с карбидом $Cr_{23}C_6$ выделяются карбиды типа МеС (TiC, NbC) в зависимости от легирования.

Несмотря на, казалось бы, более предпочтительный комплекс свойств нержавеющих сталей с марганцем по сравнению с хромоникелевыми сталями, первые не получили развития главным образом по причине неудовлетворительной стойкости их в хлорсодержащих средах, в частности, в морской воде.

Стали аустенито-ферритного класса. Дальнейшее развитие экономичных нержавеющих сталей привело в середине XX в. к созданию двухфазных сталей аустенито-ферритного класса, в иностранной литературе «дуплекс-стали», которые демонстрируют свойства, присущие аустенитным и ферритным сталям в отдельности. Название сталей этого класса подсказывает, что при комнатных температурах структура их состоит из аустенита и феррита обычно в соотношении, близком к единице. Аустенито-ферритные стали в отличие от аустенитных и ферритных характеризуются более высокими прочностью (предел текучести их выше в 1,5–2 раза), стойкостью к МКК, стойкостью против коррозионного растрескивания под напряжением в хлоридных и щелочных средах. Существует три поколения аустенито-ферритных сталей: к первому поколению относятся стали, содержащие ≤ 0,12 % углерода и стабилизированные титаном, это стали 08Х22Н6 (ЭП53), 08Х21Н6М2Т (ЭП54); ко второму поколению относятся стали, содержащие ≤ 0,03 % С без стабилизирующих элементов, это стали 03Х23Н6 (ЗИ68), 03Х22Н6М2 (ЗИ67); к третьему поколению относятся стали с < 0,03 % С без стабилизирующих элементов, но дополнительно легированные азотом до 0,35 %. Наилучшим комплексом свойств обладают стали третьего поколения, из которых наиболее перспективна сталь 03Х24Н6АМ3 (ЗИ130). Так, в растворах серной кислоты сталь 03Х24Н6АМ3 имеет более высокую коррозионную стойкость, чем сталь 10Х17Н13М2Т (ЭИ448), которая содержит 13 % никеля, и не уступает сплаву на железоникелевой основе 06ХН28МДТ (ЭИ943), содержащему 28 % никеля. Сталь 03Х24Н6АМ3 хорошо противостоит питтинговой коррозии: в растворе 6%-ного $FeCl_3$ скорость коррозии составляет < 0,1 г/м^2·ч и близка к скорости коррозии высоконикелевого сплава ХН30МДБ; сталь устойчива против сероводородного коррозионного растрескивания при нагрузке $0,9\sigma_{02}$ и базе испытаний 720 ч в стандартном растворе 5%-ного NaCl, насыщенном сероводородом и подкисленном уксусной кислотой до pH 2,9...3,0; наконец, сталь целесообразно применять для работы в серно-, фосфорно- и азотнокислых средах, а также в условиях коррозионно-эрозионного изнашивания.

Структурные превращения в аустенито-ферритных сталях достаточно сложны, что определяется наличием двух составляющих с разным типом кристаллических решеток и разной скоростью диффузии в них легирующих элементов.

Железоникелевые сплавы. Для работы оборудования при производстве крепких кислот различных концентраций, сложных минеральных удобрений, целлюлозы и в других средах повышенной агрессивности комплекса физико-механических и коррозионных свойств коррозионностойких сталей бывает недостаточно. В таких случаях приходится использовать *сплавы на железоникелевой и никелевой основах*, которых в мире и в России создано достаточно много. Под сплавами на железоникелевой основе принято понимать сплавы железа с никелем, в которых сумма никеля и железа составляет > 65 % при приблизительном соотношении железа к никелю, равном 1,5. Сплавы на основе никеля – это никель, легированный различными элементами: хромом, молибденом, ниобием, вольфрамом, ванадием и другими элементами. Существуют в промышленности условия, в которых никакой другой конструкционный материал, кроме никелевых сплавов, не может обеспечить нормальное течение технологического процесса.

К группе отечественных сплавов на железоникелевой основе относятся сплавы 06ХН28МДТ (ЭИ943), 03ХН28МДТ (ЭП516), ХН30МДБ (ЭК77), ХН40МДБ (ЭП937), ХН40МДТЮ (ЭП543) и др.

Сплавы ЭИ943 и ЭП516 характеризуются одинаковой стойкостью к общей коррозии в серной кислоте при более высокой стойкости к МКК сплава ЭП516 за счет пониженного содержания углерода (≤ 0,03 %).

Сплав ЭК77 разработан для работы в растворах серной и фосфорной кислот, загрязненных хлоридами и фторидами, в производстве минеральных и органических кислот, т. е. в условиях, для которых коррозионная стойкость сплавов ЭИ943 и ЭП516 недостаточна. Сплав стоек против питтинговой и щелевой коррозии, пригоден для работы в сероводородсодержащих средах.

Сплав ХН40МДБ (ЭП937), которому соответствуют зарубежные сплавы Nicrofer 4823hMo, Inco alloy G-3, Incoloy 825 и другие, обладает исключительно высокой стойкостью к точечной и язвенной видам коррозии, коррозионному растрескиванию в хлоридах и сероводородсодержащих средах. Сплав весьма стоек в растворах серной кислоты (при концентрациях до 60 % и температуре 80 °С), в кипящих растворах азот-

ной (до 40 %), фосфорной (до 40 %), муравьиной кислоте всех концентраций.

Сплав ХН40МДТЮ (ЭП543) относится к категории дисперсионно-твердеющих материалов, в которых комплекс служебных свойств достигается после закалки от 1050...1100 °С и последующего старения при 750 °С. Сплав применяется для тяжелонагруженных узлов подземного скважинного оборудования, работающего на сероводородсодержащих месторождениях.

Сплавы на основе никеля. Для экстремальных условий эксплуатации, когда на металл одновременно воздействуют среды высокой агрессивности, высокие температуры и давления, комплекса физико-механических и коррозионных свойств железоникелевых сплавов бывает недостаточно. В этом случае применяют довольно дорогостоящие никелевые сплавы, в которых железо может присутствовать в незначительных количествах. Никель обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, способностью растворять в большом количестве многие элементы, такие как хром, молибден, железо, медь, которые являются основными легирующими элементами коррозионностойких никелевых сплавов.

Коррозионностойкие никелевые сплавы разработаны на основе трех систем легирования [16]: Ni–Mo, Ni–Cr–Mo и Ni–Cr:

– никельмолибденовые сплавы марок Н65М-ВИ (ЭП982-ВИ), Н70МФВ-ВИ (ЭП814А-ВИ) и их зарубежные аналоги Hastelloy B-2, Nimofer S6928, имеющие исключительно высокую стойкость в средах неокислительного характера – в соляной, фосфорной, серной кислотах, влажном хлористом водороде, органических кислотах при повышенных температурах;

– никельхромомолибденовые сплавы марок ХН63МБ (ЭП758У), ХН65МВУ (ЭП760) и их зарубежные аналоги Hastelloy C-276, Hastelloy C-22, обладающие высокой коррозионной стойкостью в широкой гамме высокоагрессивных сред окислительного и восстановительного характера, в водных растворах хлоридов меди (до 20 %) и железа (до 35 %), растворах серной, фосфорной, уксусной и муравьиной кислот, загрязненных ионами хлора и фтора, в сухом хлоре, мокром хлористоводородном газе, в кремнефтористоводородной кислоте и в других агрессивных средах;

– никельхромовые сплавы марок ХН58В (ЭП795) и зарубежный аналог Nicrofer 6030, имеющие высокую стойкость в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона при высоких температурах. Никелевые сплавы этой основы легирования успешно используют как жаростойкий материал, например, сплав ХН78Т (ЭИ435).

Необходимо отметить, что сравнительные испытания отечественных сплавов на основе никеля Н65М-ВИ, ХН65МВ, ХН63МБ с зарубежными (Крупп ВДМ) сплавами близкого состава Hastelloy B-2, Nimofer S6928, Hastelloy C-276, Hastelloy C-22, Nicrofer 5715hMoW, Nicrofer 5923hMo, проведенные в ЦНИИЧМ и НИИхиммаше, показали, что первые не уступали, а в ряде случаев превосходили последние по комплексу эксплуатационных свойств.

Задачи, стоящие перед металлургами всех стран в плане улучшения свойств коррозионностойких сталей и сплавов, сводятся к оптимизации легирования, к общему повышению качества металлопродукции, к снижению издержек производства. За счет оптимального легирования достигается формирование требуемой структуры стали, чистота стали по неметаллическим включениям и нежелательным избыточным фазам и получение наиболее благоприятного сочетания в сталях служебных свойств. В этом смысле снижение содержания углерода в сталях с ферритной, аустенитной и аустенито-ферритной структурой, а также в железоникелевых и никелевых сплавах является одним из путей для достижения поставленной цели.

Имеется много работ, в которых показана практическая возможность частичной замены дорогого и дефицитного никеля на другие аустенитообразующие элементы с улучшением свойств аустенитных коррозионностойких сталей. Известно, что азот в количествах 0,05...0,25 % оказывает положительное влияние на комплекс физико-механических и коррозионных свойств нержавеющих сталей со структурой аустенита и при этом для производства нержавеющих сталей с указанными содержаниями азота нет необходимости в перестройке промышленной технологии производства серийных хромоникелевых сталей типа 18-10. В ЦНИИЧМ им. И. П. Бардина разработана хромоникелевая коррозионностойкая сталь ЭК177 (03Х17АН9), свободная от недостатков как титансодержащих, так и низкоуглеродистых беститанистых сталей. Сталь ЭК177 после закалки с 1000...1050 °С имеет гарантированный предел текучести выше 325 Дж/мм^2, что более чем на 25 % превышает предел текучести титансодержащих сталей типа 08...12Х18Н10Т при сохранении высокой пластичности ($\delta_5 \geq 40$ %) и вязкости. Сталь структурно стабильна и при охлаждении, и при холодной деформации, она не склонна к МКК после провоцирующих отпусков при температурах 450...750 °С, т. е. после сварки не требуется термообработка. Промышленное производство сор-

товой продукции, толстого и тонкого листа было осуществлено на действующем оборудовании без дополнительных вложений.

Опытным путем установлено, что коэффициент эквивалентности азота по отношению к никелю близок к 26. Была предложена формула для расчета количества никеля, обеспечивающего стабильную аустенитную структуру хромоникелевой стали:

$$[Ni] = 1{,}3[Cr] - 30[C] - 26[N] - 0{,}5[Mn] + 11{,}1,$$

где [Ni], [Cr], [C], [N], [Mn] – концентрация соответствующих элементов в стали, % (масс.).

В результате последующих исследований предложены нержавеющие стали аустенитного класса – заменители сталей типа 18-10, содержащие вместо никеля марганец или марганец и азот. С 1970 г. в нашей стране запатентовано более 150 марок таких сталей, изучены технологии их выплавки, последующего передела и эксплуатационные свойства в промышленности.

Вместо сталей 18-10 предложены к использованию хромомарганцевые стали Х14Г14Н, Х14Г14Н3Т, Х14Г14Н4Т, Х14Г14Н3 и др. Однако получение аустенитной структуры при замене никеля одним марганцем с сохранением высоких коррозионных свойств невозможно. Для обеспечения аустенитной структуры в этом случае необходимо, наряду с введением марганца, понижать содержание хрома и повышать содержание углерода в стали, что снижает ее коррозионные свойства. Такое неблагоприятное изменение состава металла вызывается тем, что марганец не расширяет аустенитную область, а делает аустенит более устойчивым при охлаждении. Поэтому хромомарганцевой сталью заменить сталь 18-10 во всех областях использования удается очень редко, и такие стали могут применяться лишь при изготовлении оборудования, работающего в слабоагрессивных средах.

Более эффективно снижение содержания никеля введением в сталь марганца в сочетании с азотом. В хромистой стали азот, подобно углероду, расширяет γ-область, но в отличие от углерода снижает незначительно или вовсе не снижает коррозионную стойкость. В промышленности разработаны составы, изучены технологии производства и свойства и предложены к применению нержавеющие стали, в которые вместо никеля введены марганец и азот совместно: Х27Н4АГ9, Х27АГ14, Х20Н5АГ7, Х14АГ14, 17-7-4 (201), 18-8-5 (202). Эти стали имеют аустенитную структуру, плотный слиток, высокие коррозионные

и эксплуатационные свойства, но при организации производства высокомарганцевых экономнолегированных сталей необходимо преодолеть трудности, связанные с безвозвратными потерями марганца при продувке расплава кислородом и накоплением немобильных высокомарганцевых отходов.

В МИСиС большая группа исследователей (А. А. Яскевич, Н. О. Нейгебауэр, Л. Н. Кац и др.) проводили активные исследования экономнолегированных сталей с заменой никеля на азот и марганец. Расчетная себестоимость экономнолегированных сталей на 35...40 % ниже высоконикелевых (12Х18Н10Т и др.). В России выплавка экономнолегированной стали составляет около 2 % от общего количества нержавеющей стали, за рубежом – 40 %. Исследованиями последних лет показано, что для улучшения коррозионных свойств хромистых и хромоникелевых нержавеющих сталей перспективным легирующим элементом может оказаться дешевый кремний, который при определенном сочетании с другими легирующими элементами существенно повышает стойкость нержавеющих сталей к питтинговой коррозии и тем самым повышает работоспособность сталей этого типа в средах окислительного характера.

При плавке нержавеющей стали основные трудности связаны с получением низкой концентрации углерода и использованием малоуглеродистых сортов феррохрома. Научные и экспериментальные работы в конце 40-х годов показали возможность использования газообразного кислорода для обезуглероживания высокохромистого расплава. За счет резкого повышения температуры ванны до 1800...1900 °С термодинамически обеспечивалось окисление углерода, а не хрома. Это позволило использовать в шихте до 70...80 % отходов хромистой и хромоникелевой стали, окислить углерод до 0,05...0,08 % с сохранением 100 % никеля и 90 % хрома. Однако при этом нельзя было получить содержание углерода < 0,03 % и требовался низкоуглеродистый феррохром. Такая схема производства нержавеющей стали просуществовала до 60-х годов. Именно в эти годы появились новые способы плавки коррозионностойкой стали – метод AOD (аргоно-кислородное обезуглероживание) и VOD (вакуум-кислородное обезуглероживание). С внедрением указанных методов появилась возможность использования в шихте 100 % отходов нержавеющей стали и дешевого высокоуглеродистого феррохрома. Эти технологии и экономически целесообразные способы производства за рубежом используют для производства 100 % нержавеющей стали, в первую очередь низкоуглеродистой. У нас, к сожалению, эти методы используются лишь на ограниченном числе заводов.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Циркониевые сплавы, благодаря своим физико-химическим и механическим свойствам, являются основным конструкционным материалом для деталей активной зоны и тепловыделяющих сборок (ТВС) атомных энергетических реакторов. В настоящее время в мире они производятся до нескольких тысяч тонн в год. Современные промышленные технологии производства циркония, основанные либо на процессах иодидного рафинирования, либо получения губчатого циркония, либо на электролизе расплавленных солей циркония, позволяют получать цирконий реакторной чистоты с содержанием сопутствующего нежелательного элемента гафния (имеющего сечение захвата тепловых нейтронов в 500 раз большее, чем у циркония) не более 0,010...0,015 % [17].

Создание циркониевых сплавов для изготовления конструктивных элементов активной зоны реакторов атомных энергетических станций (АЭС) основано на легировании циркония элементами, обеспечивающими необходимый комплекс свойств циркониевым сплавам. При этом легирующие элементы должны обладать следующими основными качествами: иметь небольшое сечение захвата тепловых нейтронов; положительно влиять на коррозионную стойкость изделий в условиях эксплуатации в реакторе; обеспечивать требуемые механические свойства и надежность изделий при эксплуатации; не образовывать относительно долгоживущих радиоактивных нуклидов с сильным γ-излучением. Важнейшим требованием к легированию циркониевых сплавов является обеспечение высокой технологичности, необходимой для изготовления ответственных изделий: особо тонкостенных труб для оболочек твэлов (длиной до 4,5 м, диаметром 8...10 мм и толщиной стенки 0,3...1 мм); труб для каналов кипящих реакторов (длиной до 8 м, диаметром 80...130 мм и толщиной стенки 3...6 мм); листов и лент (толщиной 0,3...1,5 мм) для дистанционирующих решеток и других деталей.

Наиболее ответственными изделиями являются оболочечные трубы, так как разгерметизация оболочек твэлов при эксплуатации приводит к аварийным ситуациям и практически недопустима. Оболочки твэлов работают в очень сложных условиях воздействия температуры, радиации, коррозионной среды и напряжений. Снаружи они подвергаются коррозионному воздействию теплоносителя с температурой до 380 °С, а образующиеся при этом продукты коррозии, ухудшая теплоотдачу, могут приводить к локальным перегревам. Изнутри оболочка подвергается коррозии под действием влаги, водорода и фтора, выделяющихся в начальный период работы твэла, и под действием йода, цезия и других элементов, выделяющихся при длительной работе [17]. Поэтому материал оболочек твэлов должен обладать высоким комплексом свойств в диапазоне температур от комнатной до рабочей (300...380 °С) и до 1200 °С при локальных перегревах в экстремальных ситуациях, а также удовлетворять многочисленным требованиям, основные из которых: высокие коррозионная стойкость и стойкость к радиационному росту, минимальная скорость ползучести, высокие длительная прочность и сопротивление разрушению. При этом необходимо обеспечить высокое качество металла (размер внутренних дефектов не более 5 % толщины стенки трубы; мелкозернистость и высокую дисперсность избыточных фаз; необходимую текстуру); точность геометрических размеров и качество поверхности.

Одним из важных требований к материалам активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода. Степень наводораживания циркониевых сплавов при длительной эксплуатации определяется прежде всего интенсивностью коррозии и температурой. Наводораживание приводит к понижению пластичности и трещиностойкости сплавов, а выделение хрупких гидридов в зонах концентрации напряжений может стать причиной разрушения изделий за счет образования и роста гидридных трещин по механизму замедленного разрушения при температурах эксплуатации.

В настоящее время в российской атомной энергетике используются два основных типа реакторов на основе водяного теплоносителя и циркониевых труб: водо-водяные корпусного типа — ВВЭР и водографитовые канального типа с кипящей водой — РБМК. В зарубежной литературе водо-водяные реакторы с водой под давлением называют PWR, а кипящие реакторы — BWR. Кипящие реакторы могут иметь также в качестве замедлителя воду или тяжеловодный замедлитель-теплоноситель (например, в реакторах типа CANDU, Канада).

Применительно к водяному и пароводяному теплоносителю при рабочих температурах наиболее подходящими элементами для легирования циркония являются ниобий и олово.

Ниобий имеет небольшое сечение захвата и при содержании до 2,5 % стабилизирует коррозионную стойкость, эффективно снижает поглощение водорода и повышает прочность циркония, в основном, за счет упрочнения твердого раствора. Легирование оловом в количестве до 2 % устраняет влияние вредных примесей, прежде всего азота, что положи-

тельно влияет на коррозионную стойкость и механические свойства циркониевых сплавов. Эффект твердорастворного упрочнения у сплавов Zr–Sn выше, чем в сплавах Zr–Nb [17].

Разработка промышленных циркониевых сплавов в мире велась по двум основным направлениям:

в СССР – это создание циркониевых сплавов на основе легирования ниобием. Широкое применение получили сплавы циркония с 1% Nb (Н-1; Э110) для оболочек твэлов и с 2,5 % Nb (Н-2,5; Э125) (табл. 5.5) для канальных труб, листа и других изделий;

в США – это создание циркониевых сплавов на основе легирования оловом, а затем с добавками железа, хрома и никеля. Это сплавы циркалои, содержащие 1,20...1,70 % Sn и добавки железа до 1,24 % и хрома до 0,15 % (табл. 5.5). Наиболее широкое применение для оболочек твэлов и канальных труб получили сплавы циркалой-2 и циркалой-4.

Основной задачей в период разработки Zr–Nb сплавов было обеспечение коррозионной стойкости для работы в воде и пароводяной смеси при 300...350 °С. В условиях эксплуатации в виде оболочек твэлов реакторов ВВЭР и PWR сплав Э110 по коррозионной стойкости превосходит циркалои, а поглощает водорода в 5–10 раз меньше. Стремясь уменьшить поглощение водорода (гидрирование), в США были разработаны циркалои с пониженным содержанием никеля (циркалой-4, табл. 5.5) [17].

Изделия из разработанных более 40 лет назад сплавов Э110 и Э125 до настоящего времени надежно эксплуатируются в реакторах ВВЭР и РБМК в России, на Украине, в странах Восточной Европы, Финляндии и Армении, в реакторах CANDU в Канаде, Южной Корее и других странах. Изделия из циркалоя-2 и циркалоя-4 работают в реакторах PWR и BWR в США, Франции, ФРГ, Японии. Длительная эксплуатация в реакторах изделий из циркониевых сплавов выявила их взаимные преимущества и недостатки.

Изделия из бинарных сплавов циркония с 1,0 % Nb (Э110) (оболочечные трубы, дистанционирующие решетки) и с 2,5 % Nb (Э125) (трубы давления, кожуховые трубы), основу которых составляет смесь электролитического и иодидного циркония, и технологические процессы их изготовления обеспечили надежную эксплуатацию твэлов в течение 3- и 4-годичных кампаний с достижением выгорания топлива до 42...44 МВт·сут/кг урана и технологических каналов в течение 15–17 лет. К процессам, ограничивающим ресурс работы таких изделий, в первую очередь, относятся водная коррозия и гидрирование в результате взаи-

***Таблица 5.5.* Промышленные циркониевые сплавы**

Марка	Основные легирующие элементы, % (масс.)					Назначение (тип реактора)	Страна - разработчик
	Nb	Sn	Fe	O	другие		
Э110	1,0	–	–	0,05...0,12	–	ВВЭР, РБМК	Россия, 1958
Э125	2,5	–	–	–	–	ВВЭР, РБМК, CANDU	То же
Э635	1,0	1,0...1,5	0,3...0,5	0,05...0,12	–	ВВЭР, РБМК, PWR, BWR, CANDU	Россия, 1971
Циркалой-2 (Zr-2)	–	1,2...1,8	0,07...0,2	–	≤0,008 Ni, 0,05...0,15 Cr	BWR	США, 1952
Циркалой-4 (Zr-4)	–	1,2...1,8	0,18...0,24	–	0,07...0,13 Cr	PWR	То же
ZIRLO	1,0	1,0	0,1	–	–	PWR	США, 1990
M4	–	0,5	0,6	0,12	0,3 V	PWR	Франция, 1997
M5	1,0	–	–	0,12	–	PWR	То же
NDA	0,1	1,0	0,27	–	0,16 Cr	BWR	Япония, 1990
MBA	0,5	0,8	0,2		0,1 Cr	PWR	То же

модействия с теплоносителем, коррозионное растрескивание под действием агрессивных продуктов деления ядерного топлива, радиационная повреждаемость и ползучесть под действием напряжений, нейтронного облучения и температуры.

Основные требования к циркониевым изделиям, работающим в активных зонах действующих реакторов ВВЭР с аммиачно-калиевым водным теплоносителем, и РБМК с кипящим бескоррекционным водным теплоносителем — высокая коррозионная стойкость (низкое окисление и гидрирование), пластичность при достаточной прочности и сопротивление растрескиванию. Сплавы Э110 и Э125 полностью удовлетворяют этим требованиям, что подтверждено надежной эксплуатацией изделий в реакторах. Так, коррозия оболочек твэлов из Э110 в реакторах ВВЭР после 3...5-ти топливных циклов протекает с образованием тонких оксидных пленок и небольшим гидрированием (рис. 5.8). При этом сохраняются высокие пластичность и трещиностойкость. В кипящих условиях РБМК окисление оболочек из Э110 более интенсивное, но без заметного гидрирования. Трубы давления из Э125 после 15–17 лет работы в РБМК сохраняют достаточно высокую коррозионную стойкость, пластичность и трещиностойкость.

Дальнейшее повышение экономической эффективности использования топлива, в частности в реакторах ВВЭР, с обеспечением среднего выгорания до 55...60 МВт·сут/кг урана и 5–6-летних кампаний при достижении флюенса нейтронов (Ф) до $(2...5)\cdot 10^{26}$ н/см^2 и с внедрением режима маневрирования мощностью в реакторах напрямую связаны с необходимостью увеличения ресурсных характеристик циркониевых изделий для использования их в составе ТВС (оболочки твэлов, дистанционирующие решетки, направляющие и центральные каналы). Для новых условий эксплуатации бинарные сплавы с ниобием не имеют необходимого запаса свойств, особенно по сопротивлению деформированию в результате радиационных ползучести и роста, а также упругим характеристикам для обеспечения размерной стабильности и целостности твэлов и ТВС (распухание, удлинение, искривление).

Работы по созданию новых усовершенствованных конструкционных материалов для активных зон реакторов типа ВВЭР предусматривают: дальнейшее совершенствование качества оболочек твэлов из сплава Э110; использование для производства сплавов циркония с пониженным содержанием гафния [< 0,01 % (ат.)]; применение в качестве конструкционного материала для твэлов и ТВС разработанного в России высокорадиационностойкого циркониевого сплава Э635 (Zr–1,2Sn–1Nb–0,4Fe) [18, 20].

Необходимость внедрения сплава Э635 обусловлена недостаточным запасом некоторых очень важных эксплуатационных характеристик сплава Э110, необходимых для обеспечения надежной работы промышленных реакторов ВВЭР с более высоким выгоранием топлива (с большей длительностью кампании). Это резкое увеличение радиационного роста после достижения флюенса $2\cdot 10^{22}$ н/см^2 [$E \geq 0,1$ МэВ] (рис. 5.9);

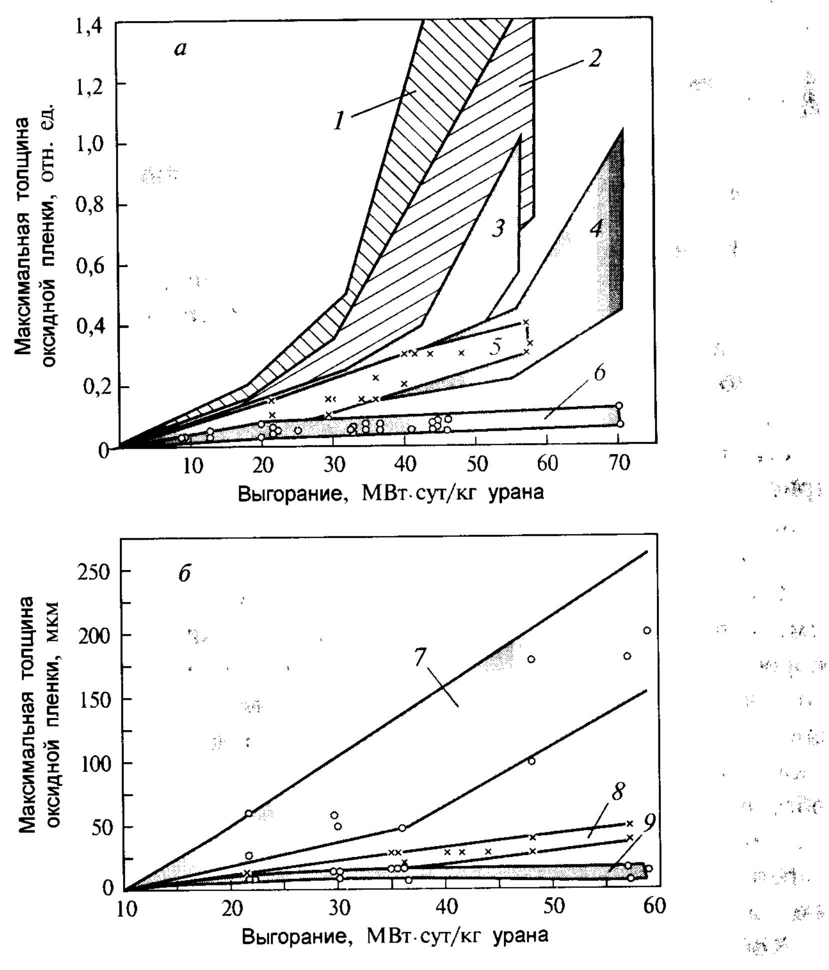


Рис. 5.8. Коррозия циркониевых оболочек твэлов в условиях реакторов PWR и ВВЭР (*а*) [18] и ВВЭР (поверхностное кипение; концентрация кислорода ≤ 0,02 ppm) (*б*) [19]: *1* – Zr-4 (ASTM); *2* – Zr-4 (с уменьшением содержания олова); *3* – Zr-4 (оптимизированный); *4* – ELS; *5* – Э635; *6* – M5, Э110; *7* – Э110 (нодулярная коррозия); *8* – Э635 (равномерная или нодулярная коррозия); *9* – Э110 (равномерная коррозия)

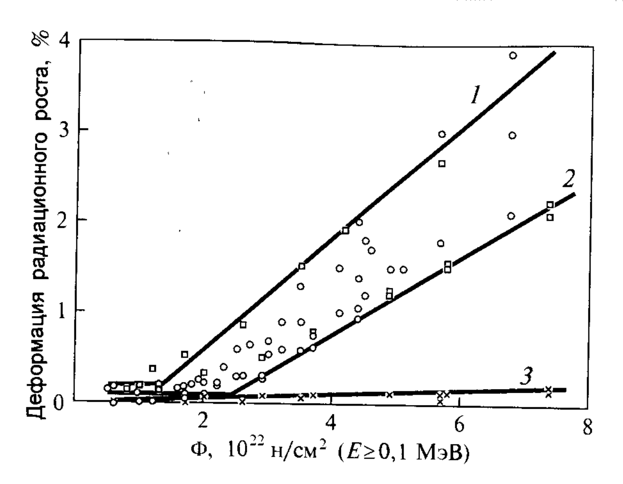


Рис. 5.9. Зависимость деформации радиационного роста оболочечных труб из сплавов Zr-4 (*1*), Э110 (*2*) и Э635 (*3*) от флюенса нейтронов [18, 19]

высокая скорость ползучести (рис. 5.10); высокая чувствительность коррозионной стойкости к содержанию кислорода в теплоносителе выше 0,01 мг/дм (> 0,01 ppm*) и наличию поверхностного или объемного кипения (рис. 5.8, *б*) [19, 20].

Разработанный почти 30 лет назад сплав Э635 и изделия из него (оболочечные и канальные трубы) прошли многочисленные испытания в лабораторных условиях, в исследовательских реакторах и в промышленных реакторах АЭС [18, 20]. Особенностью этого сплава, в составе которого те же элементы Sn, Nb, Fe, что и в сплавах Э110 и циркалой, является его высокая радиационная стойкость в условиях действия напряжений и нейтронного облучения (рис. 5.9, 5.10) [20]. Исследованиями отмечено, что материалы с низким радиационным ростом и ползучестью более стабильны и в коррозионном отношении.

Сплав Э635 в холоднодеформированном и отожженном состоянии имеет прочность, не уступающую бинарному сплаву Э125, высокую коррозионную стойкость в воде и кипящем теплоносителе различного состава, высокое сопротивление ползучести в широком диапазоне флюенсов, плотностей потока нейтронов, напряжений и температур облучения [18, 20]. Легирование циркония только ниобием или оловом не обеспечивает достаточной коррозионной стойкости сплавов Э110 и циркалоя-2 в пароводяной смеси, содержащей кислород, особенно при перегревах выше 380 °С. В этих условиях входящее в состав сплава Э635 железо улучшает коррозионную стойкость циркония (рис. 5.8).

Коррозия сплавов в автоклавах с чистой водой при температуре 320...360 °С и давлении 18,6 МПа всегда протекает с образованием темных оксидных пленок, прочно сцепленных с металлом, и незначи-

*100 ppm = 0,01 %.

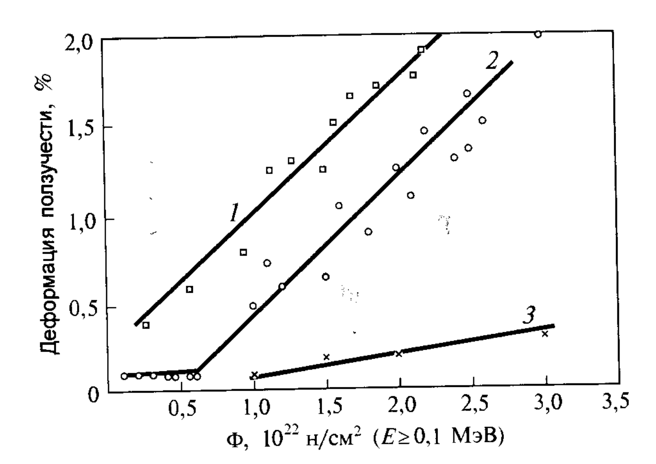


Рис. 5.10. Влияние флюенса нейтронов на деформацию ползучести оболочечных труб Э110 (*1*), Zr-4 (*2*) и Э635 (*3*). Режим обработки: температура нагрева 350 °С, давление 100 МПа, выдержка 8500 ч [18, 19]

тельным гидрированием (рис. 5.11). В воде с добавками лития (характерной для реакторов PWR) сплав Э635 существенно превосходит сплавы Э110 и циркалой-4 и не уступает американскому сплаву ZIRLO (рис. 5.12) [18, 20].

Циркониевые изделия, в частности оболочки твэлов реакторов ВВЭР, эксплуатируются в аммиачно-калиевом водно-химическом режиме при температурах 320...350 °С. В этих условиях сплав Э110 имеет высокую коррозионную стойкость. После 5-ти топливных циклов испытания твэлов в ВВЭР-440 и 4-х в ВВЭР-1000 оболочки покрываются, в основном, тонкой оксидной пленкой толщиной 10...15 мкм, а содержание водорода в них не превышает 100 ppm. Однако в местах контакта с дистанционирующими решетками, в единичных случаях, наблюдаются следы нодулярной и фреттинг-коррозии [19].

Причинами появления и развития нодулярной коррозии на оболочках из сплава Э110 могут быть кипение теплоносителя и присутствующий в теплоносителе кислород (рис. 5.8, *б*). На сплав Э635 эти факторы не влияют. Отсутствие заметной чувствительности коррозии сплава Э635 к кипению и присутствию кислорода в теплоносителе подтверждено испытаниями 1400 полномасштабных твэлов в реакторе РБМК.

Производство тонкостенных труб и прутков из сплавов Э110 и Э635 осуществляется по аналогичным технологическим процессам, включающим горячую и многократную холодную прокатку и отжиги при температуре существования α-фазовой области на промежуточном и готовом размерах, с обеспечением в изделиях структурного состояния, близкого к рекристаллизованному (с размером зерна 3...5 мкм).

Высокие рабочие характеристики изделий из сплавов Э110 и Э635 достигаются только при использовании сплавов в равновесном фазовом и структурном (рекристаллизованном) состоянии.

Микроструктура изделий из этих сплавов имеет принципиальные отличия:

– зерна α_{Zr}-фазы и включения β_{Nb}-фазы (размером до 0,1 мкм) – в сплаве Э110 (смесь твердых растворов);

– зерна α_{Zr}-фазы и мелкодисперсные частицы интерметаллидов типа $Zr(Nb,Fe)_2$ (размером 0,1...0,3 мкм), содержащие Zr, Nb, Fe, – в сплаве Э635.

Поэтому трещиностойкость сплава Э635 в рекристаллизованном состоянии определяется, в основном, размером и характером распределения в матрице частиц интерметаллидов. Напротив, в бинарных сплавах Э110 и Э125 сопротивление разрушению зависит, в основном, от степени рекристаллизации матрицы и текстуры [21]. Основной возможной причиной потери пластичности и понижения трещиностойкости в сплаве Э635 могут быть скопления крупных частиц размером до 1,0...1,2 мкм или строчки мелких частиц интерметаллидов размером до 0,2 мкм. Наиболее высокая технологическая пластичность и трещиностойкость сплава Э635 достигаются при создании мелкозернистой структуры – матрицы с равномерным распределением в ней мелких частиц интерметаллидов. Причем такие характеристики сопротивления разрушению, как критическое раскрытие трещины при статическом нагружении и ударная вязкость, линейно возрастают с уменьшением расстояния между частицами. Получение такой структуры в сплаве Э635 с повышенным (до 0,3...0,5 %) содержанием железа обеспечивает специальная технология деформационно-термической обработки при изготовлении оболочечных труб, включающая операцию закалки перед холодной прокаткой [21].

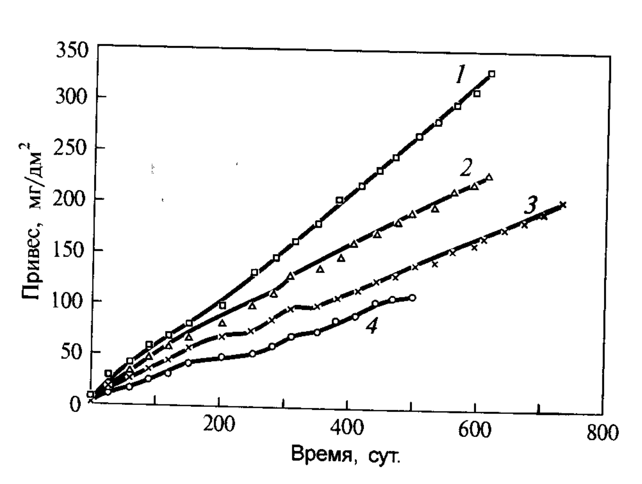


Рис. 5.11. Коррозия сплавов Zr-4 (*1*), ZIRLO (*2*), Э635 (*3*) и Э110 (*4*) в автоклавах с деионизированной водой при 360 °С и давлении 18,6 МПа [18]

Испытания вне облучения и под облучением трубчатых образцов, находящихся в одинаковом структурном состоянии и нагруженных изнутри аргоном с содержанием паров йода (13 мг/см^2) до определенного давления, создающего различные напряжения в стенке трубы, а также локальные испытания на коррозионное растрескивание под напряжением КРН образцов труб с регистрацией акустической эмиссии [22], показали заметно большее сопротивление КРН сплава Э635, по сравнению со сплавом Э110 и циркалоем-4.

Важным аспектом в сопротивлении труб КРН является кристаллографическая текстура. Оптимальная текстура для высокого сопротивления КРН обеспечивается технологией деформационно-термической обработки при производстве труб.

Другой вариант повышения сопротивления КРН оболочки твэлов — использование биметаллической трубы, плакированной изнутри пластичным слоем циркония или сплавом на его основе. В России разработан технологический процесс изготовления биметаллических труб для твэлов реакторов РБМК. В качестве плакирующего слоя используется малолегированный высокопластичный циркониевый сплав, содержащий Nb и Fe в сумме 0,25 % (масс.), обеспечивающий слою более высокую коррозионную стойкость и трещиностойкость.

Существенным преимуществом сплава Э635 по сравнению со сплавом Э110 является высокое сопротивление изделий ползучести и радиационному росту под действием температуры, нагрузок, в том числе переменных, и нейтронного поля, что гарантирует надежность изделий при длительной эксплуатации в реакторах. Сплав Э635 слабо подвержен радиационному росту и для него характерно отсутствие перелома в кинетике роста, свойственного сплавам циркалой и бинарным сплавам с ниобием (рис. 5.9).

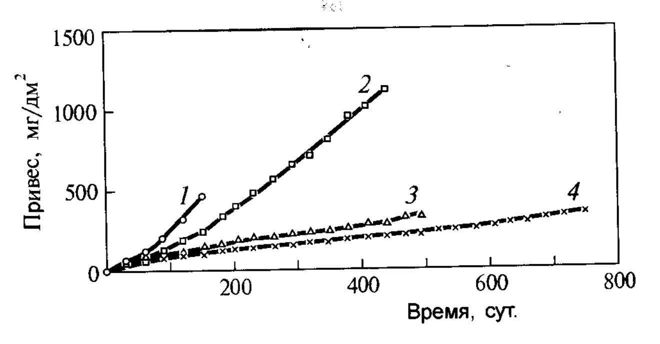


Рис. 5.12. Коррозия сплавов Э110 (*1*), Zr-4 (*2*), ZIRLO (*3*) и Э635 (*4*) в автоклавах с водой, содержащей 70 ppm лития, при 360 °С и давлении 18,6 МПа [18]

24 – 6928

Изменения геометрических размеров циркониевых изделий, их коррозионных и механических свойств при эксплуатации в реакторе связаны с изменением дислокационной структуры, фазового состава и микрохимического состава фаз [20].

Низкий радиационный рост сплава Э635 объясняется отсутствием <c>-дислокационной компоненты, стабильностью фаз и растворением частиц после облучения $4 \cdot 10^{26}$ н/м^2 ($E \geq 0,1$ МэВ). Облучение до $9 \cdot 10^{26}$ н/м^2 ($E \geq 0,1$ МэВ) вызвало и в этом сплаве появление <c>-дислокационной компоненты. Однако заметного изменения в кинетике радиационного роста при этом не произошло в отличие от сплава Э110 (рис. 5.9).

Низкий радиационный рост сплава Э635 и длительный инкубационный период образования петель <c>-типа связан с химическим составом матрицы (α-раствора), содержащей Sn, Nb, Fe и сдерживающей появление до облучения <c>-компонентных дислокаций.

Наряду с изменением дислокационной структуры под облучением происходит заметное изменение фазового и микрохимического состава фаз в сплавах. Так, в сплаве Э110 с увеличением нейтронной дозы происходит обеднение β_{Nb}-фазы ниобием и уменьшение плотности β_{Nb}-частиц. В сплаве Э635 происходит монотонное обеднение железом состава частиц по мере увеличения дозы облучения, но аморфизации частиц не происходит [20].

В настоящее время в промышленные реакторы ВВЭР устанавливаются твэлы в оболочке из сплава Э635. Из него изготавливают направляющие и центральные каналы, а также дистанционирующие решетки. Коррозионная стабильность сплава позволяет использовать его не только в реакторах ВВЭР, но и РБМК, BWR и PWR. В условиях этих реакторов сплав Э635 имеет заметное преимущество по коррозии перед бинарными сплавами и циркалоями (рис. 5.11 и 5.12).

Создание новых циркониевых сплавов для активной зоны реакторов требует больших финансовых затрат и времени на комплексные исследования и испытания изделий. Поэтому дальнейшие исследования и разработки циркониевых сплавов для атомной энергетики в России, США, Японии, Франции и других странах идут, в основном, по пути совершенствования уже имеющихся промышленных сплавов. В 90-е годы XX в., стремясь получить альтернативные промышленные сплавы, конкурентоспособные по эксплуатационным свойствам российскому сплаву Э635, в США создается сплав ZIRLO, а в Японии – сплав NDA, легированные подобно сплаву Э635 Nb, Sn и Fe (табл. 5.5). Во Франции создан сплав М5 – полный аналог российского сплава Э110. Однако

эти сплавы не превосходят, а по ряду основных характеристик в изделиях, уступают сплавам Э110 и Э635 (рис. 5.8, 5.11 и 5.12).

5.3. СПЛАВЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

СПЛАВЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

В последнее десятилетие широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ). Сплавы с памятью формы (СПФ) используют в различных областях техники (авиакосмическая техника, бытовая техника, приборостроение, спецмашиностроение и др.). При этом особенно перспективной областью применения СПФ, как показывает накопленный мировой опыт, является медицинская техника, в которой используются СПФ на основе Ti–Ni (никелид титана, нитинол).

СПФ – функциональные материалы; они дают возможность реализовывать служебные характеристики конструкций и устройств, недостижимые при использовании других материалов. Применение нитинола в медицине, в частности, обусловлено уникальным сочетанием специальных (функциональных) свойств памяти формы с высокой коррозионной стойкостью в жидкостях человеческого тела, а также с особенностями его сверхупругого механического поведения, сходного с механическим поведением костной ткани. Это обеспечивает полную биосовместимость сплава.

В широком смысле слова *свойство памяти формы* можно определить как способность металла деформироваться и восстанавливать (полностью или частично) свою исходную форму по структурным механизмам, отличным от механизмов нормальной упругой деформации. Такими особыми механизмами являются термоупругое мартенситное превращение, а также обратимые структурные превращения в термоупругом мартенсите.

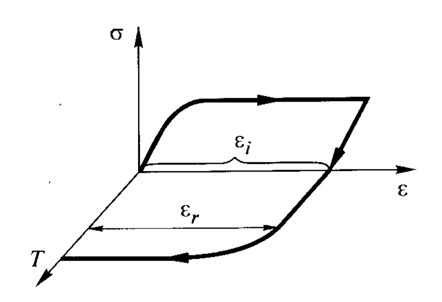


Рис. 5.13. Эффект памяти формы (восстановление исходной формы при нагреве после деформации): ε_i – наведенная деформация; ε_r – обратимая деформация

Собственно *эффектом памяти формы* принято называть однократное (одностороннее) восстановление формы при нагреве после деформации (рис. 5.13). Восстановление формы при охлаждении пос-

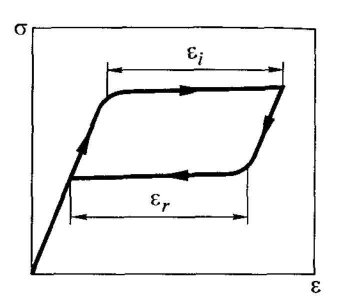


Рис. 5.14. Диаграмма деформации и разгружения при реализации сверхупругости (T = const)

ле деформации, присущее СПФ, претерпевшим обратное мартенситное превращение под напряжением или пластически деформированным в состоянии высокотемпературной фазы (аустенит) (как элемент обратимого или двустороннего ЭПФ, ОЭПФ), также отнесено к ЭПФ. Восстановление же формы в ходе разгрузки при температуре деформации было названо *псевдоупругостью* (*сверхупругостью*) (рис. 5.14).

Лежащее в основе ЭПФ и сверхупругости обратимое термоупругое мартенситное превращение было открыто в 1949 г. Г. В. Курдюмовым и Л. Г. Хандросом на сплавах Cu–Al–Ni и Cu–Sn. Они обнаружили, что кристаллы образующегося мартенсита при остановке охлаждения могут прекращать рост, а при последующем нагреве уменьшаются в размерах. При этом последовательность исчезновения кристаллов мартенсита при нагреве и обратном превращении мартенсита в высокотемпературную фазу (аустенит) повторяет последовательность их возникновения в обратном порядке.

ЭПФ был экспериментально обнаружен Чангом и Ридом в 1951 г. на сплаве Au–Cd. С тех пор его наблюдали на сплавах многих систем: Cu–Al–Ni, Cu–Zn–Si, Cu–Zn–Sn, Cu–Zn–Al, Cu–Mn–Al, Fe–Mn–Si, In–Ti, Cu–Zn, Cu–Al, Ni–Al, Fe–Pt и др. Поскольку наибольший практический интерес представляют сплавы Ti–Ni, то конкретные закономерности структурного и термомеханического поведения СПФ будут далее рассмотрены на примере этих сплавов.

Эффекты памяти формы и сверхупругости

Условия проявления и механизмы ЭПФ

Сущностью процесса восстановления формы является обратное движение обратимых «носителей» деформации: межфазных, межкристальных и междвойниковых границ. Поэтому для понимания структурных механизмов восстановления формы и температурных условий их реализации необходимо знать структурные механизмы предшествующей (наводящей ЭПФ) деформации и температурные условия их реализации [23–25].

На рис. 5.15 показаны температурные зависимости обычных пределов текучести аустенита σ_y^A и мартенсита σ_y^M, по достижении которых при данной температуре начинается обычная пластическая деформация по

механизму дислокационного скольжения. На оси температур отмечены характеристические температуры прямого мартенситного превращения M_s, M_f, M_s^σ, M_d. В точке M_s начинается мартенситное превращение при охлаждении в отсутствии напряжений; в точке M_f оно заканчивается и формируется структура мартенсита охлаждения. При деформации в характерных температурных областях происходят следующие процессы (не учитывая нормальную упругую деформацию):

Область $M_s^\sigma > T_{деф} > M_s$. Если охлаждение из аустенитной области проводить в присутствии внешних напряжений, то согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса мартенситное превращение начнется при температуре выше M_s, причем тем выше, чем больше напряжение. В этом случае мартенсит обозначается термином «мартенсит напряжения», а напряжение начала его образования σ_{tr}^A носит название «фазового предела текучести». Температурная область образования мартенсита напряжения ограничена сверху точкой M_s^σ, в которой σ_{tr}^A сравнивается с σ_y^A.

По достижении напряжения σ_{tr}^A деформация набирается только за счет образования благоприятно ориентированного мартенсита напряжения (без упрочнения или с небольшим упрочнением) до тех пор, пока не исчерпается ресурс деформации мартенситного превращения, равный деформации решетки при превращении. Далее будет происходить упругая деформация, а затем обычная пластическая деформация мартенсита.

Область $M_d > T_{деф} > M_s^\sigma$. При нагружении в области выше точки M_s^σ по достижении σ_y^A начнется обычная пластическая деформация. Если в ходе деформационного упрочнения будет достигнут фазовый предел текучести, то с этого момента обычная пластическая деформация будет сопровождаться образованием мартенсита, который называется «мартенситом деформации». Выше точки M_d мартенсит не образуется ни при каких деформациях.

Область $T_{деф} < M_f$. При охлаждении ниже точки M_f присутствует только мартенсит охлаждения. Если к нему приложить напряжение, то он способен переориентироваться при достижении напряжения σ_{cr}^M ниже обычного предела текучести мартенсита σ_y^M. Деформация при этом набирается только за счет пере-

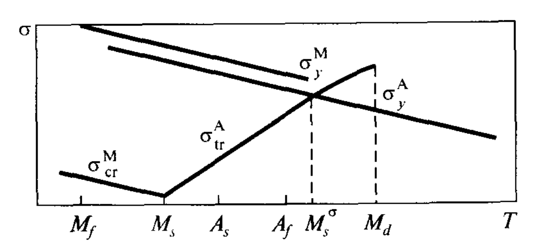


Рис. 5.15. Функциональные свойства СПФ: характеристические температуры мартенситных превращений и критические напряжения

ориентации мартенсита охлаждения до тех пор, пока не исчерпается ее ресурс (также равный деформации решетки при мартенситном превращении). Далее будет происходить упругая, а затем обычная пластическая деформация мартенсита.

Область $M_s > T_{деф} > M_f$. После охлаждения в интервале M_s–M_f перед началом деформации присутствуют как аустенит, так и мартенсит охлаждения; поэтому под напряжением могут реализоваться оба процесса: образования ориентированного мартенсита напряжения в остаточном аустените и переориентация мартенсита охлаждения.

Теперь можно рассмотреть механизмы разных проявлений памяти формы и температурно-деформационные условия их реализации [23–25]. Точки A_s и A_f (см. рис. 5.15) соответствуют началу и концу обратного превращения мартенсита в аустенит при нагреве.

Пусть при деформации в ***области*** $A_s > T_{деф} > M_s$ образовался ориентированный мартенсит напряжений. После упругой разгрузки при температуре деформации останется деформация превращения, так как $T_{деф} < A_s$ и мартенсит стабилен при температуре деформации. В процессе последующего нагрева в интервале A_s–A_f произойдет обратное мартенситное превращение, а следовательно, и восстановление формы. Это – ЭПФ, связанный с обратным превращением ориентированного мартенсита напряжений.

Если деформацию провести в ***области*** $M_s^{\sigma} > T_{деф} > A_f$, то обратное мартенситное превращение и восстановление формы произойдут уже в ходе последующей разгрузки при температуре деформации, так как выше A_f термодинамически стабилен аустенит. Это – явление псевдоупругости, связанной с обратным превращением мартенсита напряжений, или сверхупругость.

В случае такой же деформации в **области** $A_f > T_{деф} > A_s$ или $M_d > T_{деф} > M_s^{\sigma}$ сверхупругость реализуется частично.

Ниже точки M_f образуется мартенсит охлаждения, он стабилен против обратного превращения в области ниже A_s. Если деформацию провести при $T_{деф} < M_f$, то возможны два случая. Если $\sigma_{cr}^{М}$ при температуре деформации ниже определенного критического напряжения σ_c, то при разгрузке после деформации восстановления формы не произойдет. Восстановление формы в этом случае будет развиваться в ходе нагрева после деформации, причем не обязательно только начиная с точки A_s. Если в ходе нагрева возвращающие напряжения превысят напряжение «трения» для обратного движения носителей деформации при некоторой температуре ниже A_s, то восстановление формы начнется при этой температуре за счет обратной переориентации мартенсита. При нагреве выше точки A_s «механическое» формовосстановление может продолжиться наряду с формовосстановлением за счет обратного мартенситного превращения. Если возвращающее напряжение и при нагреве выше A_s не превысит сопротивления сил «трения», формовосстановление произойдет только за счет обратного мартенситного превращения.

Если $\sigma_{cr}^{М}$ при температуре деформации ниже M_f окажется выше σ_c, то произойдет восстановление формы в ходе разгрузки, т. е. будет проявляться сверхупругость за счет обратной переориентации деформированного мартенсита охлаждения.

Если деформация проведена в интервале температур $M_s > T_{деф} > M_f$, то должна иметь место комбинация эффектов, наблюдаемых в результате деформации при температурах, прилегающих с обеих сторон к этому интервалу.

К основным структурным механизмам обратимой деформации, обеспечивающим проявление памяти формы, относятся [23–25]: движение когерентной границы мартенсита с аустенитом или мартенситом другого типа; движение границ существующих двойников превращения; деформационное двойникование мартенсита; движение границы между кристаллами мартенсита; образование кристаллов мартенсита новых ориентационных вариантов в существующем мартенсите.

Рассмотрев температурно-деформационные условия проявления и механизмы памяти формы, перейдем к факторам, совокупность которых обеспечивает обратимость деформации. Как следует из [25], можно выделить три группы факторов.

1. Должна быть обеспечена термоупругость мартенситного превращения при деформации СПФ. Для этого необходимо сочетание малой величины термодинамической движущей силы мартенситного превращения (малый температурный гистерезис превращения) с предмартенситным размягчением решетки аустенита (резким уменьшением модулей упругости) и относительно небольшими сдвиговой и объемной деформациями превращения. Тем самым будет обеспечено отсутствие обычной пластической деформации и сохранение когерентной связи решеток исходной и образующейся фаз и между соседними кристаллами мартенсита в ходе и по завершении превращения, наведенного напряжениями.

2. Должна быть обеспечена кристаллографическая обратимость мартенситного превращения, т. е. при обратном превращении мартенсита должна восстанавливаться исходная ориентировка решетки аустенита.

Для этого необходимы условия, ограничивающие число кристаллографически эквивалентных ориентационных вариантов обратного мартенситного превращения, желательно до единственного. К таким условиям относятся следующие:

– решетка мартенсита должна иметь более низкую симметрию, чем решетка аустенита. Например, в сплавах на основе никелида титана единственность пути атомных перемещений в ходе обратного превращения «точно назад», определяющего деформацию обратного превращения, задается дополнительным моноклинным искажением решетки мартенсита;

– предпочтительна упорядоченная структура исходного аустенита. Ее роль заключается в ограничении числа возможных ориентационных вариантов обратного превращения до тех, которые не нарушают атомный порядок, существовавший в исходном аустените;

– наличие в аустените неподвижных дислокаций и дислокационных субграниц, наследуемых мартенситом, делает энергетически предпочтительным ориентационный вариант обратного превращения «точно назад». В противном случае, дважды унаследованные дислокации в восстановленном аустените оказываются более высокоэнергетическими по сравнению с их состоянием в исходном аустените.

Необходимо также иметь в виду особую роль дислокаций как источников деформации, наводящей ЭПФ [23]. Поля напряжений от дислокационной субструктуры обычно имеют преимущественную ориентировку и в силу этого оказывают ориентирующее влияние на мартенситное превращение. А поскольку дислокации и их построения наследуются в цикле «прямое–обратное мартенситное превращение», то ориентированное мартенситное превращение и последующее восстановление формы будут наблюдаться при термоциклировании через температурный интервал мартенситных превращений, т. е. реализуется ОЭПФ.

3. Должна быть обеспечена обратимость движения дефектов решетки – носителей деформации. Основное условие для этого – когерентная связь решеток. Когерентная граница (межфазная, межкристаллитная, междвойниковая) может свободно перемещаться под воздействием напряжений (в том числе внутренних) в прямом направлении, а в процессе или после их снятия – в обратном, обеспечивая память формы. Для того, чтобы когерентное сопряжение решеток поддерживалось при достаточно большой деформации, деформация превращения и модули упругости должны быть достаточно малыми, что и наблюдается в большинстве СПФ.

Классификация эффектов памяти формы

Для систематизации проявлений памяти формы удобно использовать в качестве основы классификацию в [24], где ЭПФ классифицируются на две группы в зависимости от того, какой параметр является ведущим для процесса возврата деформации. К *ЭПФ, обусловленному термомеханическим возвратом,* относятся случаи восстановления формы, когда ведущим параметром является температура, а напряжение играет второстепенную роль. К *ЭПФ, обусловленному механотермическим возвратом,* относятся случаи восстановления формы, когда ведущим изменяющимся параметром является напряжение, а температура играет второстепенную роль.

К *ЭФП, обусловленным термомеханическим возвратом*, относятся следующие:

Необратимый (*односторонний*) *ЭПФ*, заключающийся в восстановлении формы при нагреве после деформации, осуществляемой образованием мартенсита напряжений или/и деформационной переориентацией существующего мартенсита охлаждения или мартенсита напряжений. Для повторной реализации эффекта надо вновь провести наводящую ЭПФ деформацию в полуцикле охлаждения.

Обратимый (*двусторонний*) *ЭПФ* (*ОЭПФ*), заключающийся в самопроизвольном обратимом изменении формы при термоциклировании через интервал мартенситных превращений.

Способы наведения ОЭПФ, реализующегося самопроизвольно, связаны с созданием ориентированных полей внутренних напряжений. Поскольку эти напряжения должны срабатывать многократно, они должны быть связаны с элементами структуры, наследуемыми при мартенситных превращениях, т. е. с дислокационной субструктурой и дисперсными когерентными частицами избыточных фаз. Например, для наведения самопроизвольного ОЭПФ используют: пластическую деформацию мартенсита (за пределом полностью обратимой деформации) (рис. 5.16) или пластическую деформацию стабильного аустенита, наводя соответственно «мартенситный» или «аустенитный» ОЭПФ.

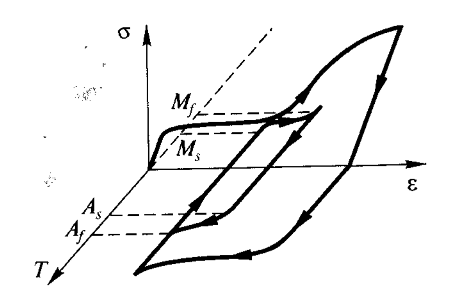


Рис. 5.16. Схема реализации обратимого мартенситного ЭПФ

К *ЭПФ, обусловленным механотермическим возвратом,* относятся различные проявления *псевдоупругости* (*сверхупругости*), связанной с восстановлением фор-

мы при температуре деформации. При этом возврат деформации, накопленной в изотермических условиях, происходит в ходе разгрузки или/и при изменении знака деформирующего напряжения.

Функциональные свойства сплавов с памятью формы

С практической точки зрения интерес представляют следующие специальные (функциональные) свойства СПФ, которые тесно связаны с рассмотренными их фундаментальными особенностями.

Обратимая деформация ε_r – это деформация, которая «возвращается» при восстановлении формы. Теоретический ресурс обратимой деформации определяется величиной деформации решетки при мартенситном превращении. Например, в практически наиболее важных СПФ на основе никелида титана исходная решетка B2-аустенита превращается в моноклинную решетку B19′-мартенсита (рис. 5.17). При этом максимальная линейная деформация достигает 11 %. Это и есть предельная деформация, которую можно набрать за счет прямого мартенситного превращения и возвратить за счет обратного мартенситного превращения. Если мартенситное превращение идет под нагрузкой, то происходит отбор ориентационных вариантов мартенсита и реализуются те из них, которые соответствуют деформации, определяемой схемой нагружения. В то же время, при достаточно большой «наведенной» деформации ε_i, часть этой деформации может реализоваться за счет обычного пластического течения (если среднее или локальные напряжения превзойдут обычный предел текучести σ_y^A), а потому она необратима. Поэтому для описания способности к формовосстановлению используют и другую характеристику – *степень восстановления формы* $R = \varepsilon_r/\varepsilon_i$. Чем

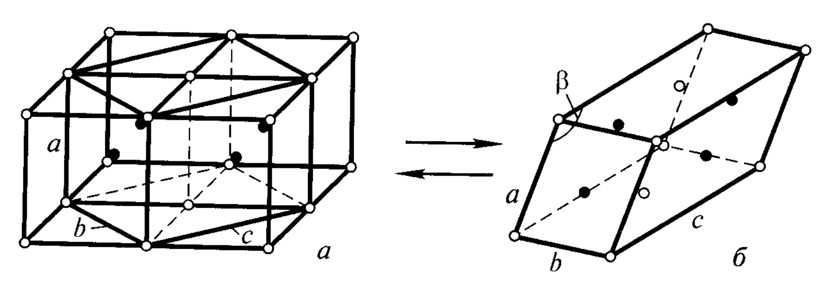


Рис. 5.17. Деформация решетки при обратимом превращении B2 (*а*) ⇄ B19′ (*б*) в никелиде титана. Параметры решеток:
$a = 3{,}0$ Å, $b = c = 4{,}3$ Å – B2; $a = 2{,}9$ Å, $b = 4{,}1$ Å, $c = 4{,}6$ Å, $\beta = 97^\circ$ – B19′. ○ – атомы Ni, • – атомы Ti

ближе к точке M_s деформируем металл, тем больше разность σ_y^A и σ_{tr}^A (см. рис. 5.15) и меньше вероятность получить необратимую пластическую деформацию.

Температурный интервал восстановления формы прямо определяется критическими точками начала (A_s) и конца (A_f) обратного мартенситного превращения.

В случае ОЭПФ происходит двустороннее изменение формы: в интервале A_s–A_f при нагреве и M_s–M_f при охлаждении.

Температурный интервал легкой деформации, наводящей ЭПФ, располагается вблизи критической точки начала прямого мартенситного превращения M_s (см. рис. 5.15). В этой температурной области минимальное значение принимает критическое напряжение легкой деформации, которое представляет собой *фазовый предел текучести аустенита* σ_{tr}^A или *критическое напряжение переориентации мартенсита* σ_{cr}^M (рис. 5.15).

Температуры M_s, M_f, A_s, A_f зависят от состава сплава и его структуры, определяемой термической и термомеханической обработками.

СПФ могут не только восстанавливать форму, но и развивать при этом большие усилия. Это – ***реактивное напряжение***, генерируемое СПФ в условиях восстановления формы при внешнем механическом противодействии (рис. 5.18).

Максимальное реактивное напряжение тем выше, чем больше жесткость противодействия, «запрещенная» деформация и сопротивление сплава пластической деформации.

ОЭПФ, как одно из проявлений ЭПФ, характеризуется своими обратимой деформацией, степенью восстановления формы, реактивными напряжениями. Температурных интервалов восстановления формы в этом случае два, они соответствуют изменениям формы при прямом и обратном мартенситных превращениях. Кроме того, здесь на первый план выдвигается еще одно свойство – *термоциклическая стабильность и долговечность ОЭПФ.*

Сверхупругость также характеризуется своими свойствами: обратимой деформацией, степенью восстановления формы, температурным интервалом проявления сверхупругости, максимальным и мини-

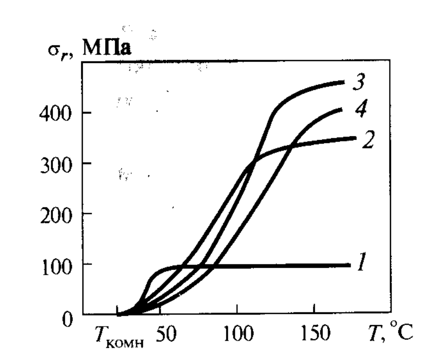


Рис. 5.18. Генерация реактивного напряжения в ходе нагрева при внешнем противодействии восстановлению формы. Величина наведенной деформации ε_i, %:
1 (*1*); 6 (*2*); 8 (*3*); 10 (*4*)

мальным напряжением сверхупругого возврата, их стабильностью при сверхупругом механоциклировании.

Управление комплексом свойств СПФ – важнейшая проблема современного металловедения. Для расширения возможностей практического применения СПФ необходимо целенаправленно и прецизионно регулировать температурный интервал мартенситных превращений, повысить обратимую деформацию и степень восстановления формы, реактивное напряжение и т. д.

Все перечисленные функциональные свойства СПФ являются структурно-чувствительными. Поэтому эффективными способами управления ими служат такие традиционные методы формирования структуры и субструктуры как термическая и термомеханическая (ТМО) обработки.

Управление структурой и свойствами нитинола методами термической и термомеханической обработки

Термическая обработка

Применительно к сплавам на основе никелида титана основными видами термообработки являются закалка, старение после закалки и свободное термоциклирование через температурный интервал мартенситных превращений [23].

Закалка. Закалка СПФ Ti–Ni составов, близких к эквиатомному, предусматривает нагрев до температур существования стабильной рекристаллизованной высокотемпературной фазы (B2-аустенит) (рис. 5.19), выдержку при этих температурах и охлаждение со скоростью, достаточной для фиксации высокотемпературного структурного состояния к моменту начала мартенситного превращения.

В таком виде закалка используется для смягчения сплава, устранения влияния термомеханической предыстории и восстановления его свойств, гомогенизации твердого раствора, измельчения аустенитного зерна, предотвращения старения в процессе охлаждения.

Структурное состояние и свойства СПФ после закалки рекристаллизованного аустенита служат «элементом сравнения» для других термических и термомеханических обработок: обсуждение и оценка любых изменений структурных и функциональных параметров СПФ в результате термической или термомеханической обработки обычно имеют смысл при соотнесении их с соответствующими параметрами, полученными обычной закалкой, предусматривающей резкое охлаждение рекристаллизованного, гомогенного аустенита.

В связи с небольшой склонностью к росту зерна, температуры нагрева под закалку сплавов Ti–Ni обычно лежат в интервале 700...900 °С. При этом формируется рекристаллизованный, мелкозернистый, однородный по составу B2-аустенит.

Высокая скорость охлаждения особенно важна при закалке стареющих сплавов Ti–Ni, содержащих > 50,5 % (ат.) Ni (см. рис. 5.19). В этих сплавах при недостаточной скорости охлаждения (например, охлаждения на воздухе) в области температур ниже 600 °С из B2-фазы может выделиться избыточная фаза, что приведет к неконтролируемому изменению картины превращений и свойств. Поэтому обогащенные никелем сплавы закаливают в воде или щелочном растворе.

Специфической термообработкой является закалка из расплава, которая вносит существенные изменения в фазовое состояние, структуру и свойства СПФ по сравнению с обычной закалкой массивных образцов. Эти изменения определяются неоднородным распределением элементов, резким измельчением аустенитного зерна и кристаллов мартенсита, возникновением высокой плотности дислокаций, а также кристаллографической текстуры. Упрочнение и преимущественная ориентировка зерен аустенита способствует повышению силовых характеристик, обратимой деформации, степени восстановления формы, а измельчение зерна и увеличение дефектности структуры снижает мартенситный интервал.

Старение. Большинство практически важных СПФ на основе никелида титана имеют резкую концентрационную зависимость характеристических температур интервала мартенситных превращений. Так, изменение содержания никеля на 0,1 % в «заникеленных» сплавах Ti–Ni влечет изменение точки M_s на 10...20 °С. Это создает проблему получения требуемого интервала только за счет точного «попадания в состав», тем более что интервал изменяется при многократной реализации ЭПФ и ОЭПФ, а также при термоме-

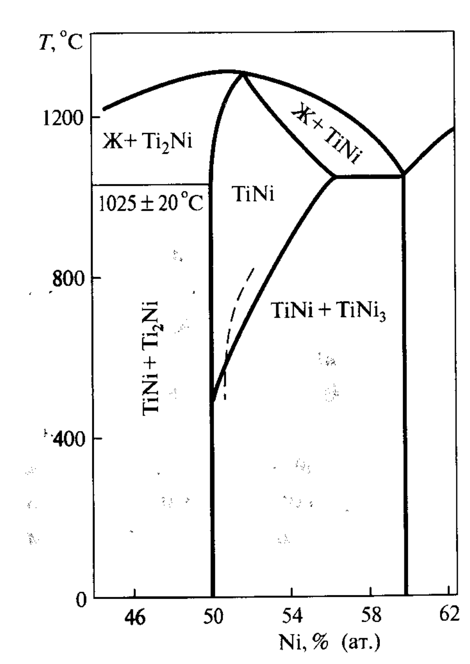


Рис. 5.19. Диаграмма фазового равновесия в системе Ti–Ni в области эквиатомного состава

ханической обработке. Выход из положения заключается в использовании стареющих СПФ. Старение позволяет целенаправленно и постепенно регулировать функциональные свойства СПФ данного состава.

Основную роль в формировании комплекса функциональных свойств в результате старения играют следующие факторы: концентрационные изменения в твердом растворе, изменения в дефектной структуре, возникновение ориентированных полей внутренних напряжений в связи с выделением частиц, когерентных с матрицей, и их релаксация в связи с нарушением когерентности при росте частиц.

Из диаграммы фазового равновесия Ti–Ni (рис. 5.19) следует, что ограниченная растворимость никеля в титане определяет существование двухфазной области B2 + $TiNi_3$. Полная последовательность процессов выделения избыточных фаз выглядит следующим образом: $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$. При этом B2-матрица постепенно обедняется никелем, а стадии предвыделения и когерентного выделения сопровождаются возникновением полей ориентированных напряжений, что в совокупности ведет к изменению всего комплекса свойств сплава. Причем используемые на практике режимы старения соответствуют выделению фазы Ti_3Ni_4. Наиболее эффективно проведение старения сплавов Ti–Ni в интервале температур 400...500 °С. При более низких температурах процесс слишком растянут во времени, а при более высоких – предельная равновесная концентрация никеля в B2-фазе увеличивается, тем самым уменьшая «глубину» старения.

Старение аустенита никелида титана эффективно влияет на характеристические точки температуры интервала мартенситных превращений и при этом может изменить саму последовательность мартенситных превращений при охлаждении и нагреве. Главными факторами такого влияния являются перераспределение атомов в твердом растворе с образованием обедненных и обогащенных никелем областей и поля напряжений от когерентных частиц фазы Ti_3Ni_4.

Общей закономерностью является снижение точек M_s, M_f, A_s, A_f образования (из B2- или промежуточной R-фазы) и обратного превращения (в B2- или R-фазы) B19′-мартенсита закаленного сплава на стадии предвыделения (250...300 °С), затем их повышение на стадии выделения до значений, превышающих соответствующие закаленному состоянию, и опять понижение после старения выше 600 °С с возвращением к исходному уровню, соответствующему фазе.

Начальное снижение температурного интервала мартенситных превращений (ТИМП) объясняют накоплением искажений в структуре твердого

раствора на зонной стадии и релаксацией закалочных напряжений, в дальнейшем же превалирует повышающее влияние обеднения никелем основного твердого раствора, а при более высоких температурах – понижающее влияние увеличения равновесной концентрации твердого раствора.

Старение стимулирует превращение через промежуточную фазу B2□ R уже на ранних стадиях предвыделения, причем температура начала образования R-фазы T_R непрерывно растет с увеличением времени или температуры старения, достигая максимума при 400...500 °С, затем T_R понижается (раньше и быстрее, чем M_s, M_f, A_s и A_f) и R-превращение практически подавляется.

Таким образом, последовательность мартенситных превращений, определяемая взаимным положением критических точек M_s, M_f, A_s, A_f и T_R, в стареющих сплавах Ti–Ni может меняться от B2□ B19′ (закалка гомогенной B2-фазы) до B2□ B2 + R□ R□ R + B19′ [23–25].

Что касается других функциональных свойств, то протяженность температурного интервала легкой деформации, наводящей ЭПФ (он коррелирует с интервалом M_s–M_f), в результате старения увеличивается с 5...10 до 30...40 °С, что является следствием неоднородности концентрации никеля в твердом растворе и полей напряжений от выделившихся частиц. Максимальное реактивное напряжение может возрасти на 5...10 %. С помощью старения можно получить высокие характеристики сверхупругости. Кроме того, старение – один из способов наведения и регулирования обратимого ЭПФ в сплавах Ti–Ni.

Термоциклическая обработка. Одним из распространенных видов термообработки СПФ является термоциклирование (ТЦО) через интервал мартенситных превращений, которое заключается в многократном повторении цикла «охлаждение ниже M_f – нагрев выше A_f» [25]. Во-первых, термоциклирование приводит к изменениям в структурном (введение и размножение дислокаций) и напряженном состояниях, поэтому с его помощью можно управлять функциональными свойствами СПФ. Во-вторых, поскольку эти изменения в ходе термоциклирования стабилизируются, то стабилизируются и функциональные свойства, включая параметры однократного ЭПФ, сверхупругости и обратимого ЭПФ.

ТЦО сплавов Ti–Ni, обработанных на твердый раствор (закаленных), вызывает снижение и расширение интервала M_s–M_f, наиболее интенсивное в первых нескольких циклах и затем постепенно достигающее насыщения.

В то же время интервал прямого мартенситного превращения при термоциклировании состаренных сплавов с 50,6 и 51,6 % Ni практичес-

ки не меняется. Все сплавы, подвергнутые дорекристаллизационному отжигу при 400 °С после деформации, при последующем термоциклировании также не меняют интервала M_s–M_f.

Таким образом, если исходное состояние материала перед термоциклированием неупрочненное, то фазовый наклеп быстро развивается в начальных термоциклах. Затем при достаточно высоком упрочнении (достаточно высокой плостности дислокаций) субструктура стабилизируется, а потому прекращается изменение характеристических температур ТИМП. Если же в исходном состоянии сплав существенно упрочнен (дислокационное упрочнение или дисперсионное упрочнение), то дополнительное дислокационное упрочнение при термоциклировании затруднено – в силу повышения «дислокационного» предела текучести. Повышение плотности дислокаций при ТЦО способствует превращению через промежуточную R-фазу, действуя аналогично деформационному наклепу. ТЦО после высокотемпературной термомеханической обработки приводит к существенному росту обратимой деформации «аустенитного» ОЭПФ, наведенной ВТМО, в связи с увеличением ориентирующего влияния упругих полей ориентированных кристаллов мартенсита.

Термомеханическая обработка

Термомеханическая обработка (ТМО) заключается в комбинировании в едином цикле термической обработки и пластической деформации металла. При этом фазовые и структурные превращения протекают под влиянием повышенной плотности и закономерного распределения дефектов решетки, введенных деформацией.

ТМО эффективно повышает комплекс механических свойств сталей и сплавов с мартенситными превращениями, что обусловлено: прямым наследованием конечной фазой дислокационной субструктуры исходной фазы; измельчением и большей однородностью размеров кристаллов новой фазы; равномерным распределением и уменьшением «мощности» скоплений примесей; измельчением и большей однородностью размеров частиц выделений при старении и отпуске; изменением кинетики превращений.

СПФ на основе никелида титана – естественные объекты применения ТМО, которая в том или ином виде входит в технологическую цепочку изготовления практически всех изделий из нитинола.

Существуют две основные классические схемы ТМО: высокотемпературная (ВТМО) и низкотемпературная (НТМО). Они обе используются для управления комплексом функциональных свойств нитинола [26].

Высокотемпературная термомеханическая обработка (*ВТМО*). ВТМО заключается в горячей пластической деформации аустенита и последующем закалочном охлаждении для получения мартенсита и сохранения деформационной субструктуры к моменту начала мартенситного превращения.

Структурообразование в аустените никелида титана при горячей деформации удобно проследить на сплаве Ti–Ni–Fe с точкой M_s ниже $T_{\text{комн}}$.

При низкой температуре деформации ($T_{\text{деф}}$ = 500 °С) в аустените формируется смешанная субструктура горячего наклепа и динамической полигонизации, с высокой плотностью свободных дислокаций (~ 10^{10} см$^{-2}$). При деформации в интервале 600...1000 °С образуется динамически полигонизованная субструктура. На рис. 5.20 видны субзерна, окаймленные субграницами. Размер субзерен с ростом температуры деформации увеличивается, а плотность дислокаций в них уменьшается. Динамически полигонизованная субструктура весьма устойчива – только последеформационная выдержка 1 мин при 1000 °С приводит к статической рекристаллизации аустенита.

Рассмотрим влияние субструктуры горячедеформированного аустенита на свойства СПФ Ti–Ni–Fe.

В присутствии динамически полигонизованной и рекристаллизованной структур характеристические температуры ИМП практически не меняются по сравнению с контрольной закалкой.

Субструктура горячего наклепа приводит к существенному снижению мартенситного интервала; температура же промежуточного R-превращения возрастает. Максимальное реактивное напряжение ведет себя аналогично пределу текучести аустенита (который является естественным пределом реактивного напряжения). В итоге, силовые характеристики возросли в 2,5 раза в присутствии субструктуры горячего наклепа и в 1,5 раза – при динамически полигонизованной субструктуре аустенита (рис. 5.21).

Максимальная обратимая деформация после ВТМО также возрастает, очевидно, вследствие увеличения разности обычного и фазового пределов текучести и благоприятной текстуры аустенита (см. рис. 5.21).

На эквиатомном сплаве влияние ВТМО на свойства меньше из-за наложения фазового наклепа и заметно только при $T_{\text{деф}} < 700$ °С.

ВТМО приводит к возникновению «аустенитного» ОЭПФ [27]. Основной причиной этого ОЭПФ являются ориентированные поля напряжений от дислокационной субструктуры, вызывающие ориентированное мартенситное превращение. Величина ОЭПФ растет при последующей ТЦО, т. е. по мере развития дислокационной субструктуры фазового на-

25 – 6928

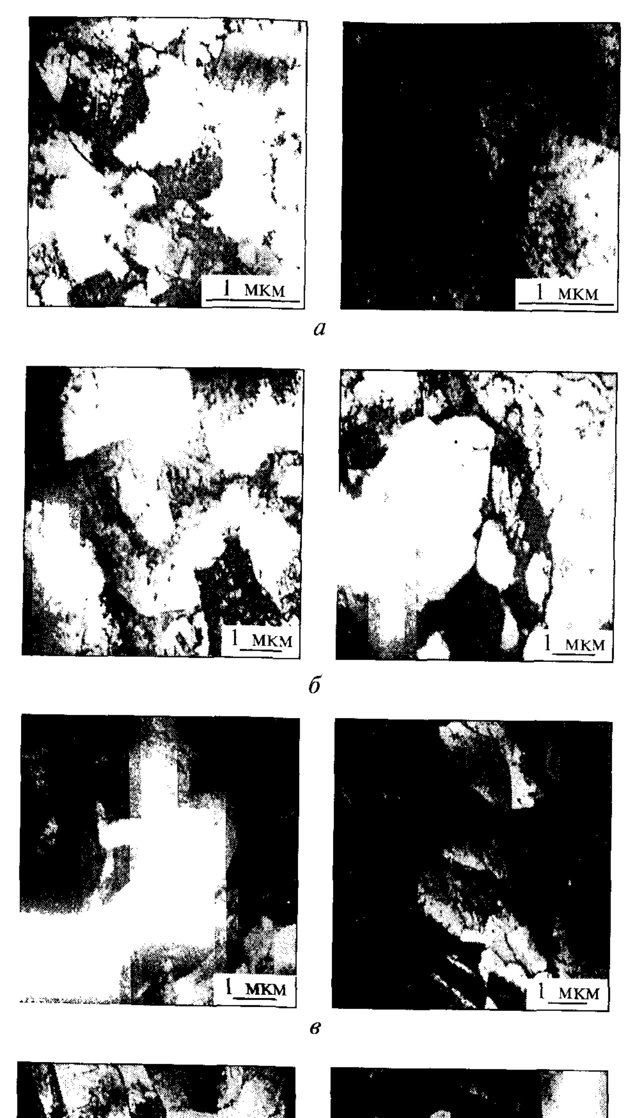


Рис. 5.20. Динамически полигонизованная субструктура аустенита, сформированная в сплаве Ti–47%Ni–3%Fe в результате ВТМО. Степень обжатия 50 %, скорость деформации 5 c^{-1}, температура деформации, °С:
а – 600, *б* – 700, *в* – 800, *г* – 900. ПЭМ

клепа и усиления ее ориентирующего влияния. В результате можно получить обратимую деформацию ОЭПФ до 3 % (рис. 5.22). С ростом $T_{деф}$ ОЭПФ уменьшается и в случае статической рекристаллизации приближается к нормальному дилатометрическому эффекту.

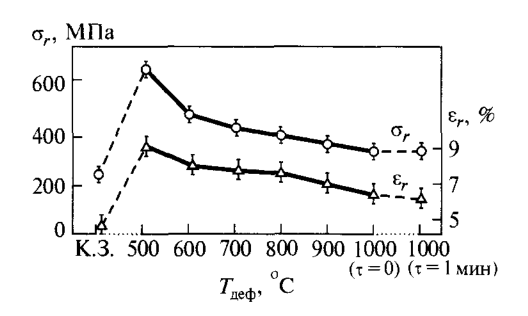


Рис. 5.21. Функциональные свойства сплава Ti–47%Ni–3%Fe после ВТМО: τ – последеформационная выдержка при $T_{деф}$

Таким образом, с помощью ВТМО можно эффективно регулировать и повышать весь комплекс функциональных свойств СПФ.

Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО). При проведении НТМО [28] следует различать две ее разновидности, когда пластически деформируют стабильный аустенит ниже порога рекристаллизации (но выше точки M_d) ($НТМО_А$) либо мартенсит (ниже точки M_d) ($НТМО_М$).

В случае $НТМО_А$ холодная или теплая деформация стабильного аустенита, создающая сильный деформационный наклеп, резко уменьшает максимальную обратимую деформацию, наводимую после $НТМО_А$, размывает температурный интервал мартенситных превращений, в то же время значительно повышая силовые характеристики. Например, можно получить реактивное напряжение до 1500 МПа.

$НТМО_М$ приводит к возникновению высокотемпературного ЭПФ при последующем нагреве: формовосстановление завершается при 400...500 °С, тогда как после обычной обработки точка A_f лежит около 100 °С (рис. 5.23).

Кроме того, деформация мартенсита наводит ОЭПФ в обычном интервале температур – это «мартенситный» ОЭПФ. Характер его анизотропии иной, чем в случае ОЭПФ после ВТМО.

Оптимизация НТМО по степени деформации показала, что максимальная величина высокотемпературного ЭПФ и наивысшая температура его конца соответствует деформации 25...30 %.

Величина высокотемпературного ЭПФ непосредственно после $НТМО_М$ на превышает 1,5 %, т. е. находится на пределе применимости. Но ее можно существенно повысить. Оказалось, что если уже после $НТМО_М$ навести ЭПФ обычным способом, но по другой схеме (например, растяжением на 10 % после прокатки), высокотемпературный ЭПФ также реализуется, но при этом обратимая деформация может достигать

8 %. Т. е. особенности структуры и напряженного состояния, внесенные пластической деформацией мартенсита *во время* НТМО$_М$, являются носителями высокотемпературного ЭПФ, наведенного деформацией *после* НТМО.

Итак, НТМО$_М$ позволяет получить на сплавах Ti–Ni высокотемпературный ЭПФ, но при этом она не дает преимущества по величине реактивного напряжения и уменьшает обратимую деформацию. НТМО$_А$, обеспечивая высокое реактивное напряжение, резко уменьшает обратимую деформацию до уровня, неприемлемого для практического использования.

Следовательно, для оптимизации комплекса функциональных свойств надо не только упрочнить сплав НТМО, но и устранить излишний деформационный наклеп, в то же время не уничтожая наследственное влияние созданной при ТМО субструктуры. Для этого целесообразно использовать последеформационный нагрев, приводящий к возврату, полигонизации и рекристаллизации аустенита. Его можно проводить после НТМО$_М$ и НТМО$_А$.

Используемый интервал температур последеформационного нагрева – 400...550 °С. В нем происходит возврат, статическая полигонизация и рост субзерен; при нагреве выше этого интервала рекристаллизация аустенита возвращает комплекс свойств к исходному.

С помощью последеформационного нагрева можно эффективно регулировать все функциональные свойства ПФ.

Характеристические точки интервала мартенситных превращений с ростом температуры нагрева в интервале возврата и полигонизации непрерывно повышаются и стабилизируются при переходе к рекристаллизации аустенита. Силовые характеристики сплавов наиболее высоки после нагрева в нижней части интервала полигонизации, когда сохраняется очень высокое сопротивление деформации аустенита. Например, полигонизующий нагрев при 450...500 °С привел к генерации очень высокого реактивного напряжения (1000...1200 МПа) по сравнению с рекристаллизованным состоянием (400...500 МПа). Такая же обработка приводит к повышению усталостной долговечности при термоциклировании через температурный интервал мартенситных превращений под нагрузкой в 5–10 раз.

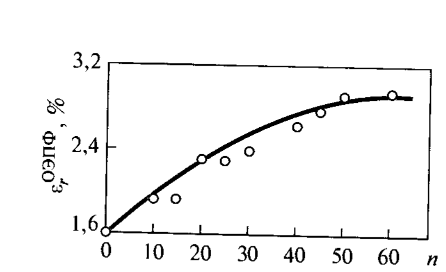


Рис. 5.22. Обратимая деформация ОЭПФ, наведенного ВТМО при 800 °С, и ее изменение при термоциклировании через интервал мартенситных превращений

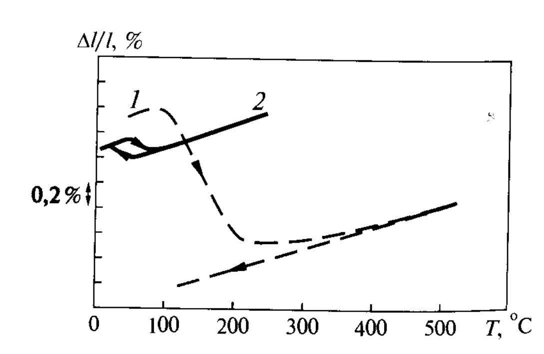


Рис. 5.23. Дилатограммы нагрева сплава Ti–50,0%Ni после НТМО мартенсита прокаткой при $T_{комн}$ с обжатием 25 % (высокотемпературный ЭПФ) (*1*) в сравнении с дилатограммой, полученной после обычной закалки (*2*)

В то же время обратимая деформация выше обычно после нагрева в верхнем интервале полигонизации, где она сравнима с получаемой на рекристаллизованной структуре аустенита. Здесь же обеспечивается более легкая деформация при наведении ЭПФ.

Высокое сопротивление деформации полигонизованного аустенита, особенно на ранних стадиях полигонизации, определяет повышение характеристик сверхупругости или появление сверхупругости в сплавах, в которых после обычной обработки она не наблюдается.

Наиболее характерный пример применения НТМО с полигонизующим нагревом – медицинские устройства с ПФ. Проволоку или ленту после теплой или холодной деформации заневоливают на оправке, придавая нужную форму конструкции, и нагревают при 400...500 °С. При этом одновременно фиксируется исходная форма изделия за счет релаксации напряжений, получаются высокие силовые характеристики и обратимая деформация вследствие образования полигонизованной субструктуры, устанавливаются требуемые температурные интервалы восстановления формы и легкой деформации для наведения ЭПФ за счет контролируемого деформационного старения.

Термомеханическая тренировка. В заключение надо упомянуть еще один вид ТМО СПФ. Это – термоциклирование через температурный интервал мартенситных превращений под напряжением – термомеханическая тренировка (ТМТ). Этот вид ТМО используется, в основном, для наведения ОЭПФ, а также сверхупругости [23, 25].

Роль ТМТ заключается в создании развитой дислокационной субструктуры фазового наклепа, причем под воздействием внешнего напряжения дислокационная субструктура оказывается ориентированной. Следовательно, ориентированы и поля связанных с ней напряжений. Характеристики сверхупругости при этом повышаются в результате развития фазового наклепа.

Интенсивная пластическая деформация как перспективный метод управления свойствами нитинола

Итак, с помощью ТМО, создающей в сплавах развитую дислокационную субструктуру, свойства СПФ регулируются в широких пределах, при этом можно получить комплекс свойств, недостижимый методами обычной термообработки. Резерв управления функциональными свойствами СПФ с помощью ТМО может быть расширен, если использовать возможность формирования нанокристаллической или субмикрокристаллической структуры в сплавах Ti–Ni в условиях накопления больших пластических деформаций. При этом для практических целей важно получить нано- или субмикрокристаллическую структуру СПФ в массивных заготовках. В настоящее время известен только один метод получения наноструктуры в массивных образцах. Это – равноканальное угловое прессование (РКУП).

При РКУП заготовка продавливается через два канала равного поперечного сечения, расположенные под углом друг к другу, в результате чего в металле реализуется механизм деформации простым сдвигом, а макроформа заготовки на выходе из второго канала не изменяется. В результате многократного РКУП можно достигнуть весьма больших степеней деформации.

Исследования в области применения РКУП к СПФ на основе Ti–Ni получили развитие только в последнее время и пока в ограниченном числе научных центров в стране и за рубежом. Ниже изложены результаты последних исследований, проведенных совместно Московским институтом стали и сплавов и Институтом физики перспективных материалов (г. Уфа) [29].

Термомеханические условия и закономерности формирования нано- и субмикроструктуры удобнее изучать на небольших образцах, деформируя их по схеме кручения под давлением (КпД). Объектами исследования были характерные СПФ на основе Ti–Ni: Ti–50,0 % (ат.) Ni («высокотемпературный» сплав с интервалом мартенситных превращений выше $T_{комн}$, применяемый в термодатчиках, терморегуляторах), Ti–50,7 % (ат.) Ni («медицинский» стареющий сплав, температурный интервал превращений которого регулируется искусственным старением) и Ti–47 % (ат.) Ni–3% (ат.) Fe («низкотемпературный» сплав, используемый в качестве материала термомеханических муфт). Перед интенсивной деформацией сплав Ti–50,0 % (ат.) Ni имел структуру B19′-мартенсита, а сплавы Ti–50,7 % (ат.) Ni и Ti–Ni–Fe – B2-аустенита. Образцы

указанных сплавов были продеформированы при $T_{комн}$ по схеме КпД до истинной деформации $\varepsilon = 5{,}75$.

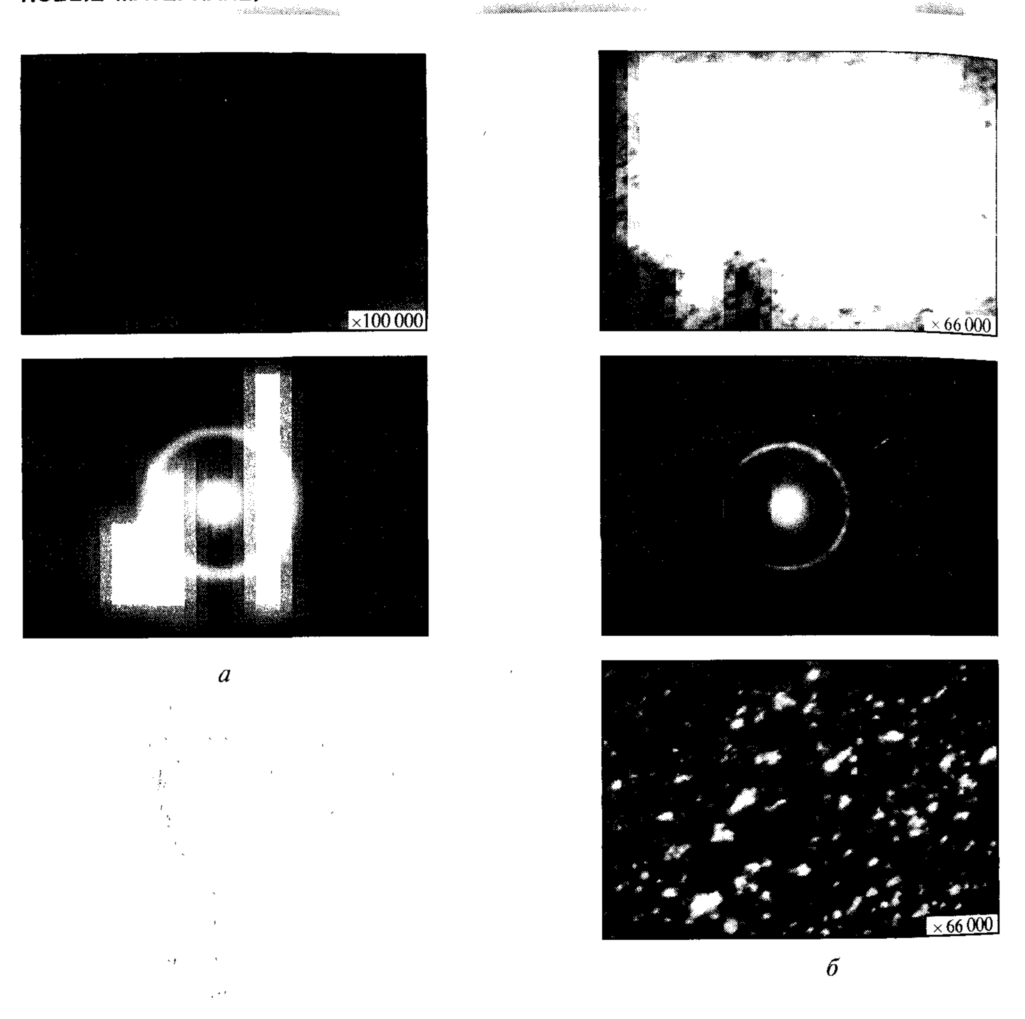
Электронно-микроскопическое исследование (рис. 5.24) показало, что сплав Ti–50,0 % (ат.) Ni с исходной мартенситной структурой в результате КпД аморфизируется. На электронно-микроскопических изображениях наблюдается характерный слабый «бесструктурный» контраст (см. рис. 5.24, *а*). На дифракционной картине отмечается сильно размытое аморфное кольцевое гало, соответствующее положению рефлекса $\{110\}_{B2}$ аустенита, и очень слабое гало в положениях рефлексов $\{211\}_{B2}$ и сверхструктурного $\{100\}_{B2}$ аустенита (см. рис. 5.24, *а*). Иными словами, при аморфизации сплава Ti–Ni с исходной структурой B19′-мартенсита сохраняется ближняя координация атомов по типу B2-аустенита.

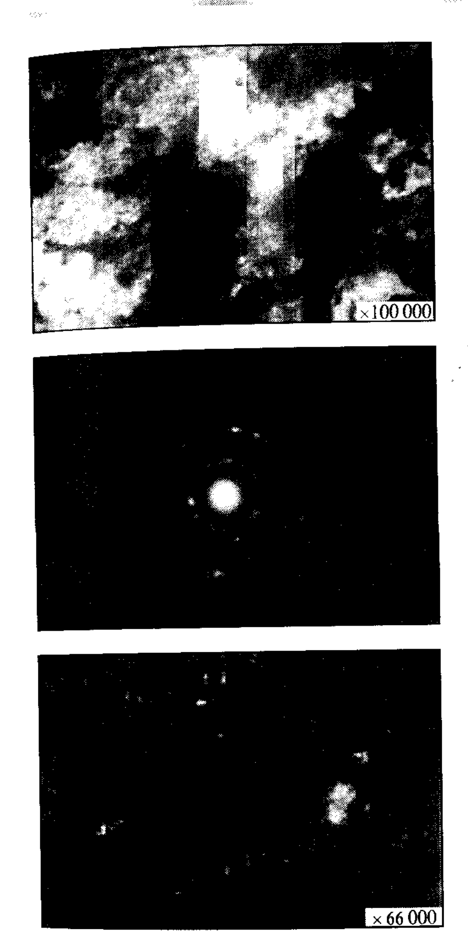
В сплавах с исходной структурой B2-аустенита при такой же деформации аморфизация не происходит, а образуется нанокристаллическая структура аустенита. Ей соответствует характерная дифракционная картина: узкие кольца, состоящие из отдельных точечных рефлексов (от отдельных кристаллитов), распределенных равномерно по кольцу, а также светлопольный и темнопольный контраст, формируемый структурными элементами – зернами размером 10...20 нм (см. рис. 5.24, *б*).

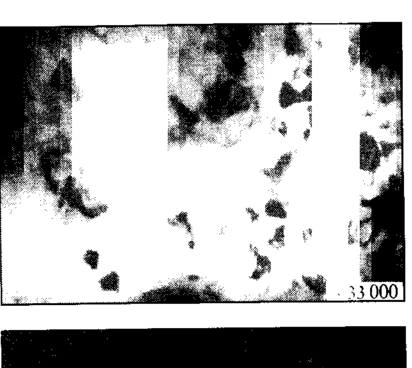
Нагрев аморфизированного сплава Ti–50,0 % (ат.) Ni при 450 °С привел к его кристаллизации в наноструктурное состояние аустенита с соответствующей точечной кольцевой микродифракцией и структурными элементами размером 10...20 нм (см. рис. 5.24, *в*). Такой же нагрев сплава Ti–Ni–Fe, имевшего после КпД нанокристаллическую структуру, сопровождается укрупнением зерен до 100...150 нм (см. рис. 5.24, *г*). Подобную структуру можно характеризовать как субмикрокристаллическую.

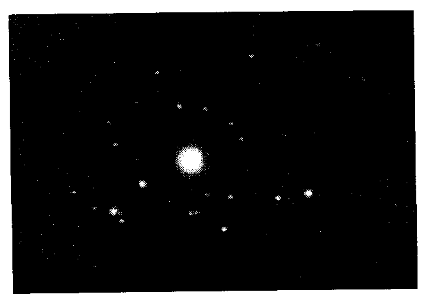
Исходя из данных, полученных после КпД и нагрева, был выбран температурный интервал РКУП, в котором следовало ожидать возникновения нано- или субмикрокристаллической структуры при достаточно большой деформации. Поскольку сплавы Ti–Ni в массивных образцах обладают ограниченной деформируемостью при $T_{комн}$, то РКУП проводили в интервале 400...500 °С.

Сплав Ti–50,7 % (ат.) Ni – стареющий, в состаренном состоянии он обладает малым запасом пластичности. Поэтому после трех РКУ-проходов (истинная деформация 2,5) при 450 °С образец разрушился. Разрушение также происходило в ходе деформации при $T_{комн}$, наводящей ЭПФ, сразу после исчерпания ресурса обратимой деформации. Структурное исследование показало, что при РКУ прессовании за 3 прохода было достигнуто только состояние субструктуры динамического возврата. В то









а б в г

Рис. 5.24. Структура сплавов на основе Ti—Ni после интенсивной деформации кручением под давлением (ε = 5,75): *а* — сплав Ti—50,0%Ni, аморфизированная структура; *б* — Ti—47%Ni—3%Fe, нанокристаллическая структура. После дополнительного нагрева при 450 °С, 1 ч: *в* — Ti—50,0%Ni, нанокристаллическая структура; *г* — сплав Ti—47%Ni—3%Fe, субмикрокристаллическая структура. ПЭМ

же время был получен многообещающий комплекс функциональных свойств: максимальная полностью обратимая деформация $\varepsilon_r \approx 7$ % и узкий температурный интервал восстановления формы $A_s - A_f$: 2...4 °С.

Очевидно, для реализации возможностей, заложенных в РКУП СПФ Ti—Ni, следовало перейти к РКУП нестареющего сплава Ti—50,0%(ат.)Ni, обладающего большим запасом пластичности.

Первый результат, который следует сразу отметить, — это резкое повышение общей и технологической пластичности в ходе и после теплого РКУП при переходе от стареющего сплава Ti—50,7 % (ат.) Ni к нестареющему Ti—50,0 % (ат.) Ni. Действительно, если первый сплав при РКУП разрушился уже в 3-м проходе, а при наведении ЭПФ разрушался сразу после исчерпания ресурса обратимой деформации, то второй сплав выдержал 8 проходов (ε = 6,5) при 400 °С и 12 (ε = 9,7) при 500 °С, а при наведении ЭПФ показал достаточную пластичность за пределами ресурса обратимой деформации. Это открывает возможности использования РКУП эквиатомного сплава Ti—50,0 % (ат.) Ni не только для получения нано- или субмикроструктуры, но и использования ее для управления комплексом функциональных свойств без опасности разрушения металла при деформации, наводящей ЭПФ, или в эксплуатации.

По данным электронно-микроскопического анализа, в результате РКУП при 500 и 400 °С в аустените сплава Ti—50,0 % (ат.) Ni образуется субмикрокристаллическая структура с размером структурных элемен-



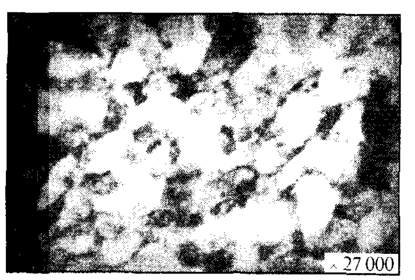


Рис. 5.25. Структура сплава Ti–50,0 %Ni после РКУП: *а* – при 500 °С, 12 проходов (ε = 9,7), субмикрокристаллическая структура; *б* – при 400 °С, 8 проходов (ε = 6,5), субмикрокристаллическая структура

тов (зерен и субзерен) 300...500 и 100...300 нм соответственно (рис. 5.25).

Исследование функциональных свойств сплава Ti–50,0 % (ат.) Ni после РКУП дало весьма обещающие результаты.

При величине наводящей деформации ε_i до 7 % включительно, интервал $A_н-A_к$ практически не изменяется. Сравнение с интервалом $A_н-A_к$ после традиционных обработок показывает, что после РКУ 400 и 500 °С он ниже и уже максимально достигнутого ранее после оптимальной обработки по схеме НТМО + последеформационный нагрев при 450 °С, 30 мин.

После РКУП при 400 °С степень восстановления формы равна 100 % до ε_i = 7 % включительно (после РКУП при 500 °С в этих условиях намечается небольшая необратимая деформация). Этот результат соответствует лучшему, полученному после НТМО с последеформационным нагревом при 450 °С.

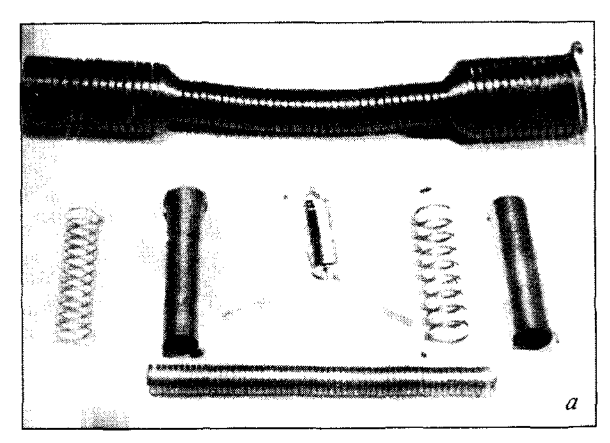
Приведенные результаты показывают перспективность РКУП с получением субмикро- и нанокристаллической структуры как метода управления комплексом функциональных свойств на основе Ti–Ni, особенно если учесть, что он достигается непосредственно в результате РКУП, т. е. отсутствует операция последеформационного нагрева, необходимая в случае НТМО.

Применение сплавов с памятью формы на основе никелида титана в медицинской технике

Применение в медицине устройств, действующих на основе ЭПФ и сверхупругости, создает базу для развития новых методов оперативных и диагностических вмешательств, в том числе эндоскопических и лапароскопических, модифицирования методов подобных вмешательств, упрощающего и облегчающего их проведение, уменьшающего травмоопасность.

Ниже приведены некоторые примеры медицинского применения термомеханически обработанного нитинола. При разработке этих устройств использованы результаты работ, проведенных в рамках проектов подпрограммы «Новые материалы» Минобразования РФ [30, 31].

На рис. 5.26 показано восстановление проходимости кровеносного сосуда (бедренной артерии) с помощью спирального эндопротеза с памятью формы (разработка МИСиС и НЦХ РАМН). Эндопротез в компактном виде (свернутый до диаметра 2 мм) вводится через пункционное от-



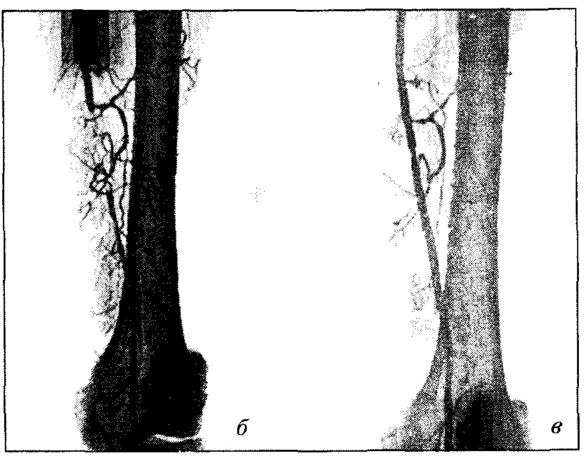


Рис. 5.26. Восстановление проходимости кровеносного сосуда с помощью эндопротезирования:
а – типы эндопротезов; *б* – до операции; *в* – после установки эндопротеза с памятью формы

верстие в сосуд и по его руслу доставляется в место сужения сосуда. Здесь протез отсоединяется от доставляющего устройства, разворачивается под действием тепла тела до требуемого диаметра и армирует стенки сосуда, восстанавливая кровоток по артерии. Аналогичным способом проводят расширение и восстанавливают проходимость полых органов: желчных протоков, пищевода, цервикального канала матки и др.

Противоположная задача – обжатие кровеносного сосуда – также решается оптимальным способом при использовании устройства, действующего на основе ЭПФ. В частности, для восстановления работоспособ-

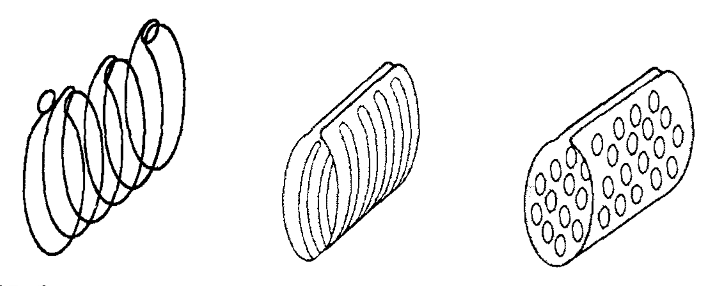


Рис. 5.27. Экстравазальные корректоры функции несостоятельных клапанов вен

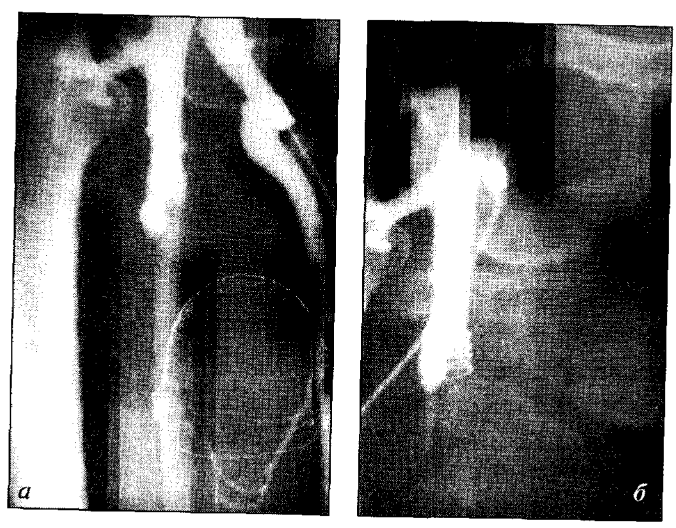


Рис. 5.28. Восстановление работоспособности варикозной вены с помощью экстравазального корректора с памятью формы:
а – до установки (клапан несостоятелен, наблюдается обратный ток крови – рефлюкс);
б – после установки корректора (клапан работоспособен, рефлюкс отсутствует)

ности несостоятельных клапанов варикозно расширенной вены применяется экстравазальный корректор (ЭВК) с памятью формы, показанный на рис. 5.27 (разработка МИСиС и РГМУ). ЭВК, подведенный в раскрытом виде к месту установки, под воздействием тепла тела охватывает варикозную вену в области несостоятельного клапана, сближает его створки и таким образом восстанавливает работоспособность. На рис. 5.28 показаны результаты такой операции: обратный ток крови (приводящий к застою крови в нижних конечностях, образованию трофических язв), существовавший до операции (рис. 5.28, *а*), после установки ЭВК исчезает (рис. 5.28, *б*).

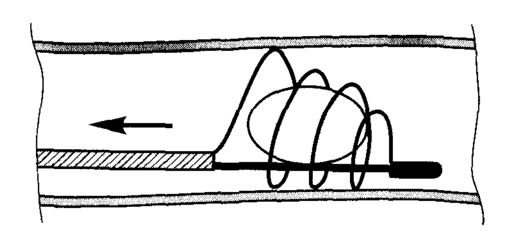


Рис. 5.29. Схема действия сверхупругого экстрактора «Трал»

Примером использования свойства сверхупругости служит ловушка «Трал» для извлечения камней из полых органов (рис. 5.29; разработка МИСиС и ЦВМКГ, г. Купавна). Это – единственная ловушка из существующих, которая обеспечивает легкое освобождение камня простым выпрямлением спиральной бранши; затем коническая форма ловушки восстанавливается за счет свойства сверхупругости.

Сочетание одностороннего ЭПФ и обратимого ЭПФ использовано при создании зажима «Клест» для клипирования сосудов и мягких тканей при лапароскопических операциях (разработка МИСиС и ЦКБ МПС) (рис. 5.30). В отличие от существующих механических зажимов, требующих использования дорогостоящего манипулятора, срабатывающих принудительно, нерегулируемых и неудаляемых, термомеханическая клипса с памятью формы срабатывает «самопроизвольно» (при небольшом нагреве), ее усилие легко дозируется. Кроме того, клипса может проши-

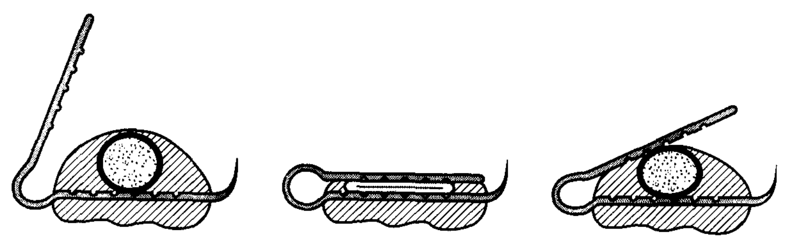
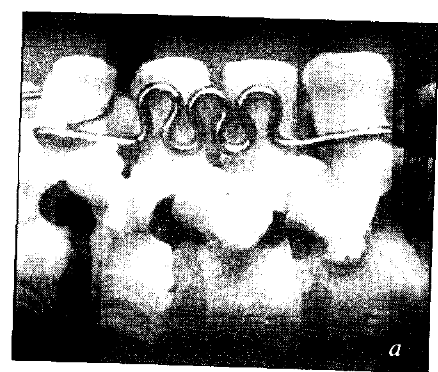
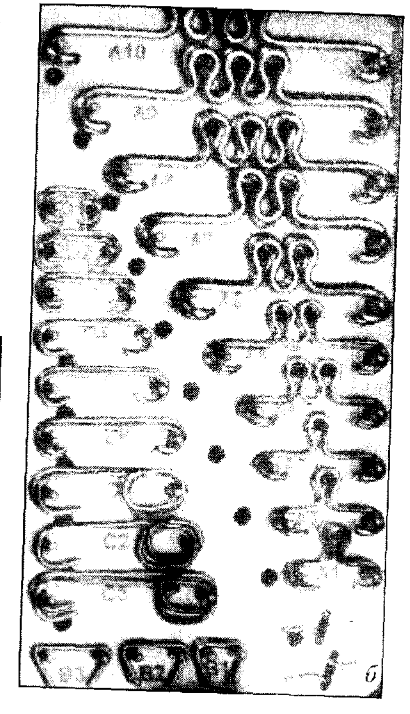


Рис. 5.30. Схема действия зажима «Клест» с памятью формы (охват сосуда с прошиванием тканей – обжатие сосуда за счет ЭПФ – освобождение сосуда за счет ОЭПФ)

Рис. 5.31. Фиксатор, установленный на позвоночнике (*а*). Набор фиксаторов для позвоночника (*б*)





вать ткани, обеспечивая более надежное и менее травматичное обжатие, а наведенный в ней ОЭПФ позволяет легко удалить клипсу, используя местное охлаждение.

Для конструирования и прогнозирования биомеханического поведения в организме человека устройств – имплантантов, работающих в условиях длительного сверхупругого механоциклирования, особенно важен единый подход к определению характеристик работоспособности имплантантов из нитинола. Подобный подход реализуется в системе БМСИ – новой концепции проектирования, производства и применения биологически и механически совместимых имплантантов, разработанной в МАТИ – Российского государственного технологического университета им. К. Э. Циолковского совместно с ЦИТО им. Н. Н. Пирогова и Российского УДН. На основе проведенных в рамках подпрограммы «Новые материалы» исследований и сформированной концепции созданы наборы фиксаторов с памятью формы и саморегулирующейся компрессией для остеосинтеза и укрепления связочно-хрящевых структур, применяемые в ортопедии, травматологии, кардиологии и нейрохирургии (рис. 5.31).

АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

Аморфными называют вещества, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Аморфные вещества распространены в природе так же часто, как и кристаллические. К ним относятся оксидные стекла, многие высокомолекулярные соединения и их смеси. Долгое время считали, что металлы нельзя перевести в аморфное состояние. Однако в 1960 г. П. Дувесом при изучении влияния скорости охлаждения на структуру закаленного из жидкого состояния сплава Al + 25 % Si были получены рентгенограммы, характерные для жидких веществ. В это же время И. В. Салли и И. С. Мирошниченко сообщили о получении быстрозакаленных кристаллических и аморфных сплавов методом, когда падающая капля жидкого металла сплющивалась между двумя быстросближающимися холодными массивными пластинами. При этом скорости охлаждения расплавов достигали $10^5 \div 10^6$ К/с. Полученные в этих, а также других последующих работах сплавы назвали *аморфными металлическими сплавами* (*АМС*) или *металлическими стеклами.*

Необычность аморфного состояния для металлических систем сразу же привлекла внимание к изучению его физических и химических свойств. Однако исследования свойств АМС получили широкое развитие после того, как был предложен метод их получения спиннингованием – разливкой тонкой струи металла на быстровращающийся холодный металлический барабан. Этот способ позволил получать в достаточном для исследований количестве АМС в виде ленты толщиной 15...30 мкм. Его развитие привело к производству АМС в промышленных масштабах. В дальнейшем были разработаны методы получения аморфных металлических порошков, тонких нитей, проволок и пленок, аморфных покрытий путем осаждения из газовой фазы и при воздействии лазерного облучения поверхности или ионной имплантации, получения композиционных материалов, в состав которых входят аморфные сплавы. АМС были получены также и при твердофазных реакциях: методами механохимии, при введении и последующем удалении водорода, облучении тяжелыми ионами, термобарической обработкой, когда устойчивая при высоком давлении фаза после резкого снятия давления и понижения температуры переходит в аморфное состояние.

Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов и дефектов структуры предопределяют комплекс особых физических и химических свойств АМС, по многим из которых эти материалы превосходят соответствующие кристаллические аналоги. Это обусловило интерес к АМС.

Ежегодно публикуется большое количество статей, обзоров по проблемам получения, использования и исследования их свойств, опубликован ряд монографий, регулярно проводятся научные конференции как у нас в стране, так и за рубежом. К настоящему времени число металлических аморфизирующихся систем насчитывает многие сотни.

Все многообразие важных для техники АМС можно условно разделить на несколько больших групп. Это сплавы переходных металлов с металлоидами, переходных металлов с редкоземельными элементами, сплавы титана, циркония и гафния с переходными металлами, алюминия или магния с редкоземельными и переходными металлами.

Получение аморфных металлических сплавов. Переход в аморфное состояние в металлических системах возможен из исходных жидкого, газообразного и твердого состояний. Механизмы аморфизации при этих процессах различны. Однако общим для них является одно и то же условие: образование аморфной фазы происходит в том случае, когда исходное состояние находится очень далеко от равновесного. Это может быть сильно переохлажденный расплав, газовая металлосодержащая фаза, далекая от состояния равновесия или термически (или термобарически) закаленная твердая кристаллическая фаза. Наиболее полно исследованы условия образования АМС при быстрой закалке из расплавов. При достаточно большой степени переохлаждения расплава ниже температуры плавления, при некоторой температуре T_g (температуре стеклования) и значениях вязкости $\eta \approx 10^{12}$ Па·с происходит затвердевание жидкости с сохранением ее структуры – аморфизация. Склонность к переходу в аморфное сотояние оценивают по критической скорости охлаждения или по критической (максимальной) толщине, которая обратно пропорциональна скорости охлаждения. Одним из последних достижений в области исследований АМС является обнаружение многокомпонентных сплавов с низкими значениями критической скорости охлаждения 1...500 K/c и, соответственно, большой критической толщиной – до 40 мм. Эти сплавы называют *объемными АМС*. Они получены в системах на основе Zr, Ti, а также Al или Mg с La и переходными металлами. В самое последнее время появились сообщения об изготовлении объемных (толщиной до 10 мм) аморфных сплавов на основе железа, изготовленных из промышленного литейного чугуна с добавками бора [32].

Структура АМС. Исследования структуры АМС проводят методами рентгенографии, нейтронографии, тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS), ЯГР, ЯМР и другими методами спектроскопии твердого тела в сочетании с моделированием на ЭВМ. Основные результаты, полученные в этих исследованиях, кратко можно свести к следующим. Вид функций радиального распределения (ФРР) для аморфных сплавов в общих чертах подобен таковым для расплавов, хотя имеются и некоторые четко выраженные различия. Интенсивность максимумов на кривых ФРР убывает при увеличении угла рассеяния для АМС менее резко, чем для расплавов. Кроме того, для большинства АМС наблюдается расщепление второго максимума на кривых ФРР, что для расплавов проявляется менее четко. Эти отличия могут свидетельствовать о большей степени упорядоченности в расположении атомов в АМС, чем в жидких.

В АМС различают два типа упорядоченного расположения атомов различных компонентов – композиционный, или химический и геометрический, или физический ближний порядок, который включает в себя как топологический ближний порядок, так и геометрические искажения. Экспериментальное установление параметров упорядочения в АМС является очень сложной задачей, однако несомненно, что изменения некоторых свойств, связанные с термической обработкой или пластической деформацией, обусловлены изменением ближнего порядка. В частности, чувствительность температуры Кюри ферромагнитных АМС к термической обработке, и в особенности к термической обработке в магнитном поле, указывает на происходящие изменения в структуре ближнего порядка. Наведенная с помощью магнитного поля структурная анизотропия очень важна для практического использования, поскольку она определяет магнитную проницаемость, эффекты магнитного последействия, магнитные потери в ферромагнитных АМС.

Механические свойства. А. М. Глезер и Б. В. Молотилов подробно рассмотрели механические свойства и особенности деформации АМС. Важными качествами АМС являются высокие твердость и прочность. В сплавах на основе элементов подгруппы железа твердость HV может достигать значений более 1000 ГПа, а прочность – до 4 ГПа. В частности, упомянутые объемные АМС, изготовленные из чугуна с добавками от 0,2 до 2,0 % (масс.) бора имеют значения модуля Юнга 122÷132, предел прочности 3400÷3680 и твердость HV 950÷110 ГПа, и эти свойства еще несколько повышаются после отжига [32].

Неупругая деформация АМС значительно выше, чем у кристаллических материалов, и практически отсутствует деформационное упрочнение. Относительное удлинение при оптимальных температурах и скоростях деформации может достигать сотен процентов, что можно видеть, напри-

26 – 6928

мер, на рис. 5.32. Изучение механических свойств некоторых АМС при воздействии облучения показало, что они, в отличие от кристаллических материалов, почти не изменяются при облучении, и АМС по сравнению с кристаллическими обладают превосходной стойкостью по отношению к нейтронному облучению.

Магнитные свойства. АМС в зависимости от состава и природы основных компонентов могут находиться в ферро-, диа-, пара-, антиферро- и ферримагнитном состояниях. Наибольший интерес вызывает ферромагнитное состояние. Поскольку ферромагнетизм обусловлен, в основном, обменным взаимодействием между ближайшими соседями, для его проявления не обязательна строгая периодичность в расположении атомов. При наличии атомов с положительным значением обменного интеграла (Fe, Co, Ni, Gd) и атомов неферромагнитных элементов, которые влияют на расстояния между ферромагнитными атомами и, тем самым, на величину обменного интеграла, варьирование химического состава АМС позволяет получать многообразие их магнитных свойств.

АМС являются более магнитомягкими материалами, чем соответствующие им кристаллические аналоги. Для них характерна меньшая площадь петли гистерезиса, они имеют более высокую проницаемость и меньшую коэрцитивную силу. Для большинства АМС магнитное насыщение составляет 0,5...1,8 Тл, которое достигается при значительном

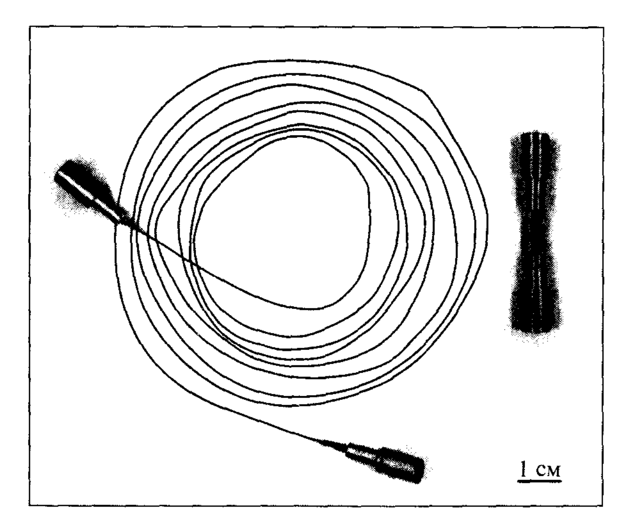


Рис. 5.32. Образец аморфного сплава $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ после испытания на растяжение при 473 К [33]

внешнем магнитном поле. Свойства магнитомягких АМС находятся на уровне лучших магнитомягких материалов типа пермаллоев, которые, однако, получают путем сложной металлургической и термической обработки, в то время как АМС имеют те же свойства непосредственно после их разливки.

Варьирование составов АМС позволяет получать сплавы с практически нулевой магнитострикцией, что, помимо прочего, приводит к отсутствию влияния напряжений на магнитные свойства. Благодаря этому высокие магнитные свойства могут наблюдаться как в свободной ленте, так и тороидах, из нее изготовленных.

АМС могут служить промежуточным материалом для получения структуры, обладающей высокими магнитными свойствами. Например, в сплавах системы Fe–Si–B с небольшими добавками меди и ниобия при их частичной кристаллизации при нагреве образуется нанокристаллическая структура, обусловленная тем, что добавки меди облегчают зарождение кристаллической фазы, а добавки ниобия затрудняют ее рост. Такие сплавы отличаются сочетанием высоких магнитных гистерезисных свойств с высокой магнитной индукцией. Варьирование условий термической и термомагнитной обработок позволяет получать широкий диапазон магнитных свойств.

Химические свойства. Химические свойства АМС изучены меньше, чем физические, однако и в этой области проявляется ряд их особенностей. С химической точки зрения АМС представляют собой принципиально новые материалы. В них отсутствуют макроскопические дефекты, присущие сплавам, охлаждаемым с обычными скоростями, такие, как ликвация, сегрегации, включения и другие неоднородности. Структура АМС близка к идеально однородной. Поэтому развитие коррозионных процессов, происходящее, как правило, на неоднородностях структуры, в АМС затруднено. Добавки хрома к АМС на основе железа приводят к практически полному подавлению коррозии этих сплавов. Добавление таких элементов, как Ni, Co, V, Ti также приводит к снижению скорости коррозии в водных растворах кислот в десятки и сотни раз. При этом не развивается также и питтинговая коррозия. Эта особенность связана с тем, что в АМС легко образуется защитная пассивирующая пленка, в которой происходит накопление хрома, чего не наблюдается в кристаллических сплавах.

Из других химических свойств можно отметить каталитическую активность АМС, которая несколько выше, чем у кристаллических аналогов. Кроме того, в последнее время все большее внимание привлекают

способы сохранения водорода в твердом состоянии в гидридах и сплавах. АМС способны абсорбировать на 40...50 % больше водорода, чем кристаллические.

Термическая стабильность АМС. Поскольку АМС находятся в неравновесном состоянии, при нагревании, как только атомы их компонентов приобретают достаточную подвижность, в них происходят превращения, связанные с переходом в более устойчивое состояние. Критерием стабильности АМС является температура, при которой становится заметным изменение каких-либо свойств. При определении термической стабильности АМС наиболее часто используют методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА), посредством в которых определяют температуру начала выделения тепла при нагревании сплава с определенной скоростью. Аналогично используют измерение электросопротивления или дилатометрию. При таких методах температура начала превращения зависит от скорости нагрева. Часто термическую стабильность оценивают также по времени, которое проходит до начала превращения при изотермических отжигах или при изохронно-изотермических отжигах. Поэтому все находимые различными методами критерии стабильности являются условными и требуют оговорки об использованном способе их определения. Вместе с тем все методы дают одну и ту же последовательность при определении температурной стабильности АМС различных составов.

Различают два типа изменений в АМС, происходящих при их нагревании. Первому соответствуют изменения при сохранении аморфного состояния — структурная релаксация. При втором происходит распад аморфной фазы с образованием кристаллических фаз — кристаллизация. Протекание релаксации связано с тремя основными процессами: 1) уменьшением свободных промежутков в структуре (выход свободного объема); 2) установлением геометрического ближнего порядка и 3) установлением химического ближнего порядка. Релаксация первого и, по-видимому, второго типов необратима и протекает при более низких температурах, а третьего типа может быть обратимой. Именно релаксационные процессы являются основой термической и термомагнитной обработки АМС.

Кристаллизация происходит вслед за релаксацией или одновременно с ней и может протекать в несколько стадий. Принципиальное отличие кристаллизации АМС при их нагреве от кристаллизации расплавов заключается в том, что первая происходит в условиях больших отклонений от равновесия и при низких температурах, в условиях малой подвижности атомов, в то время как кристаллизация жидкости происходит при сравнительно высоких температурах при их высокой подвижности. Кроме того, при кристаллизации происходит не просто переход аморфной фазы в кристаллическую того же состава, а имеют место химические реакции с образованием различных фаз, как стабильных, так и метастабильных, зачастую сложного химического состава. Заканчивается кристаллизация образованием равновесных фаз в соответствии с диаграммой состояния.

Изучение термической устойчивости АМС способствовало развитию представлений о природе АМС. Рассматривали различные факторы, которые могли бы определять устойчивость аморфного состояния: соотношение размеров атомов компонентов, образующих сплав, относительную концентрацию валентных электронов, электроотрицательность, энергию связи в сплаве, которую предлагалось оценивать по теплоте сублимации. Многими исследованиями была установлена корреляционная связь между температурой начала кристаллизации АМС T_x и соответствующим изменением энтальпии $\Delta H_{кр}$. Было отмечено, что чем меньше $\Delta H_{кр}$, тем выше T_x. Это означает, что стабильность АМС тем выше, чем меньше термодинамический стимул к их распаду. Для однотипных сплавов проявляется закономерное повышение термической устойчивости аморфной фазы при уменьшении разности энтальпии аморфного и кристаллического состояний. С.Д. Калошкин и И.А. Томилин описали термодинамическую модель аморфного твердого раствора, которая на примере системы Fe—Si—B позволила объяснить с единой точки зрения главные особенности распада аморфного состояния, такие как смещение температуры кристаллизации и изменение фазового состава в зависимости от концентрации металлоидов.

Кинетика кристаллизации АМС определяется подвижностью атомов компонентов, входящих в состав сплава. Однако для большинства АМС кристаллизация происходит с большой скоростью при сравнительно низких температурах, когда коэффициенты диффузии компонентов малы, и отличается большими значениями эффективной энергии активации. Анализ многочисленных данных по кинетике кристаллизации привел к заключению, что этот процесс определяется кооперативными смещениями групп из 10...20 атомов на расстояния порядка межатомных. Такой подход позволил С.Д. Калошкину и И.А. Томилину объяснить как высокие значения энергии активации, так и ее протекание с относительно большой скоростью при сравнительно низких температурах.

Физико-химические условия образования АМС. Проведенные исследования АМС привели к получению новых фундаментальных сведений о строении и свойствах металлов и сплавов. Сейчас ясно, что аморфное состояние в металлических системах представляет собой одну из закономерных разновидностей существования вещества и занимает промежуточное положение между жидким и кристаллическим состояниями в последовательности газ – жидкость – твердое тело. В первых исследованиях аморфное состояние в металлических сплавах рассматривали как абсолютно неустойчивое, лабильное, но в настоящее время имеется все больше оснований рассматривать его как метастабильное. В пользу этого указывает ряд надежно установленных фактов:

– АМС, полученные в различных условиях и различными методами, имеют практически одинаковые физические свойства;

– экспериментально определенные значения энтальпии кристаллизации АМС, полученные в различных лабораториях, сходятся между собой и дают общую зависимость от химического состава. Это же относится и к температурам начала кристаллизации и ее максимальной скорости;

– АМС, полученные закалкой из расплава и методом механосплавления из чистых компонентов в высокоэнергетических шаровых мельницах, имеют одни и те же параметры кристаллизации;

– в ряде систем полученные при закалке кристаллические пересыщенные твердые растворы при их нагревании переходят в аморфное состояние (так называемое «инверсное плавление»). Это обусловлено тем, что распад закаленного сплава требует большого перераспределения концентраций, переход в аморфное состояние такого перераспределения не требует, но сопровождается уменьшением энергии Гиббса;

– прямые экспериментальные определения энтальпии образования ряда аморфных сплавов показали, что эта величина закономерно зависит от химического состава и близка к энтальпии образования расплава при температуре T_g.

Первые попытки анализа причин, приводящих к образованию аморфного состояния в металлических системах, были связаны с установлением некоторых общих корреляций. Так, отмечалось, что АМС преимущественно образуются в области составов, соответствующих глубоким эвтектикам. Однако АМС были получены и в области составов, соответствующих интерметаллическим соединениям. Рассматривали корреляции между склонностью к аморфизации и электронным строением сплавов, а также и некоторые другие. Однако отмеченные выше определения энтальпии образования АМС прямыми калориметрическими методами показали, что ее зависимость от концентрации может быть хорошо описана в рамках теории ассоциированных растворов. Сами значения энтальпии образования АМС близки к энтальпии образования интерметаллидов. Образование малых группировок, ассоциатов, разнородных атомов в расплаве, обусловленное их сильным химическим взаимодействием, приводит к повышению его вязкости, что способствует переохлаждению жидкого состояния и переходу его при быстром охлаждении в аморфное состояние. Существенно, что один из основателей современной теории кристаллизации Г. Тамман указывал, что образование различного типа стекол наблюдается при быстром охлаждении так называемых «ассоциированных» жидкостей. АМС, по существу, представляют собой металлические стекла и их физико-химическая природа, в этом смысле, не отличается от других органических и неорганических стекол.

Практическое применение АМС. Благодаря уникальному сочетанию свойств аморфные и нанокристаллические материалы нашли в настоящее время широкое промышленное применение. На рис. 5.33 показан внешний вид некоторых деталей, изготовленных из аморфных сплавов [33].

Аморфные магнитные сплавы успешно конкурируют с такими кристаллическими материалами, как высоконикелевые пермалои и Fe–Si-электротехнические стали. Продолжается поиск различных областей их применения, таких как использование высокоомных сплавов для электронагревателей, высокопрочных и коррозионностойких сплавов для армирования композитов и режущего инструмента, высококоэрцитивных сплавов на основе систем Fe–Nd–B и Fe–Cr–Co для постоянных магнитов, в качестве чувствительных элементов – датчиков с использованием гальваномагнитных, магнитоупругих, магнитострикционных, магнитоэлектрических, магнитоакустических и других свойств, аномально высоких для этих материалов.

Подробный анализ промышленного использования АМС содержится в обзорах [34]. Подавляющая масса промышленно выпускаемых АМС относится к магнитомягким. Годовые объемы их производства достигают десятков тысяч тонн. В настоящее время в мире эксплуатируется более 100 тыс. трансформаторов с магнитопроводами из АМС. Изготовлен и работает трансформатор мощностью 1600 кВ · А. В России ЦНИИчермет и ВНИИметмаш разработали технологию и оборудование для производства магнитомягких аморфных сталей в объеме около 3,5 тыс. т в год. Экономические оценки показывают, что использование АМС для из-

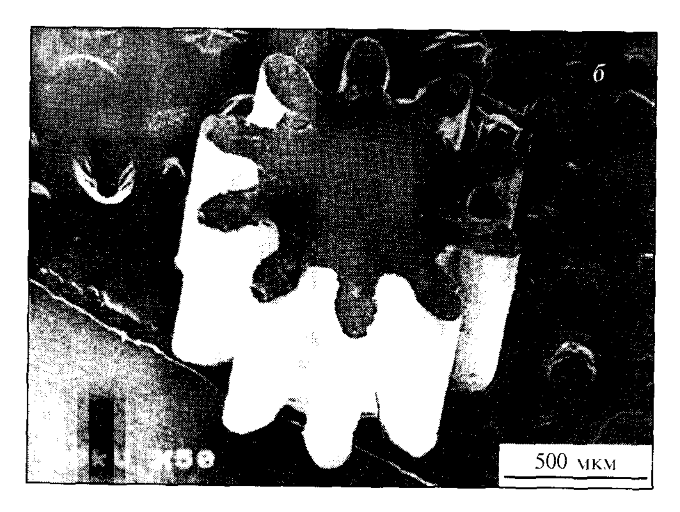


Рис. 5.33. Внешний вид деталей, изготовленных из аморфных сплавов:
а – из порошка аморфного сплава $Al_{88,5}Ni_8Mm_{3,5}$ (Mm-мишметалл) путем экструзии, штамповки и последующей полировки; *б* – микрошестерня, изготовленная непосредственно прессованием из расплава [33]

готовления трансформаторов становится выгодным при их цене менее 3,5 долл. США за 1 кг. Разработанная технология позволяет при указанных объемах производства выдержать эти рамки.

Возможности практического использования аморфных металлических сплавов еше далеко не исчерпаны, так же как и возможности их теоретического изучения, которые могут привести к обнаружению новых композиций с новыми свойствами.

СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

Интерес к проблеме сверхпластичности объясняется удачным комплексом технологических характеристик сверхпластичных материалов: ресурс деформационной способности их в десятки раз больше, а сопротивление деформации в несколько раз меньше аналогичных характеристик тех же материалов в пластическом состоянии. В результате использование состояния сверхпластичности, например при штамповке, позволяет получить на прессах относительно небольшой мощности крупногабаритные изделия сложной формы [35].

В реологическом отношении сверхпластическое поведение металлов и других материалов, а также преимущества практического использования сверхпластической деформации (малые напряжения течения, исключительно высокая пластичность и способность к образованию сложных форм под действием малых давлений) можно объяснить способностью соответствующих материалов к вязкому течению. Все физические и реологические модели сверхпластической деформации (СПД) базируются на зависимости напряжения от скорости деформации [35–36], которая, как известно, является принципиальной характеристикой вязких материалов. Уровень сверхпластичности количественно оценивается показателем чувствительности напряжения течения к скорости деформации m в уравнении $\sigma_e = K\xi_e^m$, где σ_e – интенсивность напряжения течения; ξ_e – интенсивность скорости деформации; K – коэффициент. Простой анализ показывает, что чем выше показатель скоростной чувствительности напряжения течения, тем сильнее проявляются отмеченные выше преимущества СПД. Для обычных металов и сплавов при горячей деформации $m < 0{,}2$, в то время как сверхпластичные материалы в оптимальных условиях показывают $m > 0{,}3$. Некоторые материалы ведут себя как линейно вязкие (ньютоновские) жидкости, при этом m достигает значения 1,0. Коэффициент K в приведенном выше уравнении является структурно-чувствительным и термоактивируемым параметром, связанным со сдвиговой вязкостью материала ($\eta_a = \sigma_e/3\xi_e$) следующим уравнением:

$$\eta_a = K\xi_e^{m-1}/3. \qquad (5.4)$$

Из уравнения (5.4) видно, что сдвиговая вязкость уменьшается с увеличением скорости деформации, если испытуемый материал демонстрирует нелинейную вязкость ($m < 1$), и становится независимой от скорости деформации, если материал ведет себя как линейно вязкая жидкость ($m = 1$).

Течение материалов в процессе сверхпластической деформации реологически сходно с течением кристаллизующихся металлических расплавов в процессах жидкой штамповки, термопластов при их деформировании в нагретом состоянии, а также с поведением ряда природных материалов (материалы, входящие в состав геологических слоев поверхности и мантии Земли, ледниковый лед и т. д.), демонстрирующих квазисверхпластическое течение.

Феноменология сверхпластической деформации

Сверхпластическое состояние материалов: признаки и условия существования сверхпластичности

Сверхпластичные материалы в реологическом отношении могут быть отнесены к классу вязкопластических сред. К этому же классу обычно относятся металлы и сплавы, деформируемые в горячем состоянии, однако в отличие от них сверхпластичные материалы имеют более развитую вязкую компоненту течения.

Накопленный экспериментальный материал [35] позволяет выделить ***три основных признака***, сочетание которых характеризует состояние сверхпластичности.

1. Повышенная (по сравнению с пластическим состоянием) чувствительность напряжения течения сверхпластичных материалов (термин «сверхпластичные материалы» используем здесь и далее условно как сокращенный вариант термина «металлические материалы, находящиеся в состоянии сверхпластичности» по аналогии с сокращенными терминами «пластичные материалы», «хрупкие материалы») к изменению скорости деформации или, иными словами, повышенная склонность сверхпластичных материалов к скоростному упрочнению.

2. Чрезвычайно большой ресурс деформационной способности, особенно наглядно проявляющийся в возможности деформировать сверхпластичные материалы при растяжении равномерно, без заметной локализации, до нескольких сотен и даже тысяч процентов.

3. Напряжение течения материалов в состоянии сверхпластичности значительно меньше (в большинстве случаев в несколько раз) предела текучести, характеризующего тот же материал в пластическом состоянии.

Наиболее существенным из перечисленных признаков состояния сверхпластичности является первый, а два других можно рассматривать как его следствия. В самом деле, способность сверхпластичных материалов к большим равномерным деформациям обусловлена, как известно, сильной зависимостью напряжения течения указанных материалов от скорости деформации, приближающей их по реологическим признакам к вязким жидкостям. Именно вязким поведением сверхпластичных материалов объясняется также и их способность течь под действием напряжений, которые значительно меньше табличного предела текучести.

Указанные признаки состояния сверхпластичности проявляются, как показывают многочисленные экспериментальные данные, в определенных **условиях** [35]; из них принципиальное значение имеют структурное состояние деформируемого материала, температурные условия деформации и скорость деформации.

Структурное состояние. По этому признаку принято различать два типа сверхпластичности:

Структурная сверхпластичность (ССП), т. е. проявляющаяся в зависимости от исходного состояния структуры материала. Этот тип сверхпластичности демонстрируют металлические и керамические материалы, интерметаллиды и композиты с особо мелкими зернами ($L_{ср} \leq 10$ мкм). При этом, чем меньше размер зерен, тем сильнее проявляются указанные выше признаки сверхпластичности.

Сверхпластичность фазовых превращений (ФПСП), проявление которой не зависит от исходного состояния структуры материала. Эта разновидность сверхпластичности проявляется у полиморфных металлов и сплавов при их деформировании в процессе фазовых превращений.

Температурные условия. Температурный интервал существования структурной сверхпластичности довольно широк. Различный для разных материалов, он может находиться в пределах от температуры начала рекристаллизации, равной $0{,}4T_{пл}$, до температур, близких к температуре плавления. Нижняя граница температурного интервала обусловлена ролью диффузионных процессов в механизме сверхпластической деформации, верхняя граница соответствует температуре начала собирательной рекристаллизации, в результате которой начинается интенсивный рост зерен. Однако какой бы ни была температура структурной сверхпластичности, она должна поддерживаться постоянной по объему деформируемого объекта в течение всего периода деформации для равномерного течения материала. Поэтому структурную сверхпластичность иногда называют изотермической.

Сверхпластичность, связанная с превращением, может быть реализована при различных температурных режимах: в процессе монотонно изменяющейся температуры, проходящей через интервал прямого (при нагреве) или обратного (при охлаждении) превращения; при термоцик-

лировании в пределах температурной амплитуды, включающей интервал температур превращения; при фиксированной температуре вблизи температурного интервала превращения. Таким образом, температура деформируемого материала, так же как и его структура, претерпевает значительные изменения при деформации в режиме сверхпластичности, связанной с фазовым превращением.

Скорость деформации для обеспечения состояния структурной сверхпластичности должна быть, с одной стороны, достаточно малой, чтобы успевали в полном объеме протекать диффузионные процессы, участвующие в деформации, с другой стороны, достаточно высокой, чтобы в условиях повышенных температур не допустить значительного роста зерен. Поэтому оптимальный интервал скоростей деформации, соответствующий структурной сверхпластичности, зависит от исходного размера зерна: для материалов с ***ультрамелкозернистой структурой*** **(УМЗ)** ($L_{ср}$ = 1...10 мкм) он находится в пределах $10^{-5}...10^{-3}$ $с^{-1}$, для материалов с ***субмикронным зерном*** **(СМЗ)** ($L_{ср}$ = 0,1...1 мкм) — $10^{-3}...10^{0}$ $с^{-1}$, для материалов с ***нанокристаллической структурой*** **(НК)** ($L_{ср}$ = 10...100 нм) — $10^{-1}...10^{1}$ $с^{-1}$, а для ***аморфных материалов*** по некоторым данным доходит до $10^{3}...10^{5}$ $с^{-1}$.

Реология сверхпластичных материалов

Вязкое поведение сверхпластичных материалов может быть описано реологической моделью упруговязкопластической среды [35]. Для описания течения этих материалов в неограниченно широком интервале скоростей деформации была принята концепция, согласно которой напряжение течения при скоростях деформации, стремящихся к нулю, асимптотически приближается к значению порогового напряжения σ_0 (1-й участок кривой сверхпластичности), а при скоростях деформации, стремящихся к бесконечности, асимптотически приближается к значению предела текучести σ_s (3-й участок кривой сверхпластичности). Между 1-м и 3-м участками находится 2-й участок, соответствующий собственно сверхпластической деформации. При этом зависимость скорости деформации от напряжения выражается следующим уравнением:

$$\xi_e = \left[\left(\frac{\sigma_s}{K_v}\right)\left(\frac{\sigma_e - \sigma_0}{\sigma_s - \sigma_e}\right)\right]^{1/m_v}, \qquad (5.5)$$

где ξ_e и σ_e — переменные значения интенсивностей скоростей деформации и напряжения соответственно; K_v — коэффициент, чувствительный к структуре материала и температуре деформации, m_v — экспонента скорости деформации в уравнении, описывающем вязкий элемент модели ($\sigma_v = K_v\xi_e^{m_v}$). Весьма важной особенностью предложенной модели является то, что ее реологические параметры σ_0, σ_s, K_v и m_v не зависят от скорости деформации.

Для учета эволюции структуры материала в процессе сверхпластической деформации в условиях изменяющейся температуры используется следующая форма зависимости скорости деформации от напряжения [37]:

$$\xi_e = \xi_{eq}\exp[S(\sigma_e - \sigma_{eq})]\left(\frac{\sigma_e - \sigma_0}{\sigma_s - \sigma_e}\right)^{1/m_v}, \qquad (5.6)$$

где ξ_{eq} и σ_{eq} — значения интенсивностей скорости деформации и напряжения, соответствующие эквикогезивному состоянию структуры деформируемого материала (при данной температуре эти величины не зависят от размера зерен деформируемого материала, а точка с этими координатами на кривой $\xi(\sigma)$, по-видимому, является верхней границей сверхпластического состояния); S — структурный параметр, определяющий размер и форму зерен.

Из уравнений (5.5) и (5.6) можно получить выражение для коэффициента K_v в следующей форме:

$$K_v = \sigma_s\xi_{eq}^{-m_v}\exp[m_vS(\sigma_{eq} - \sigma_e)]. \qquad (5.7)$$

Выражение для сдвиговой вязкости вязкого элемента модели можно получить из уравнения (5.7) с учетом уравнения (5.4) в следующем виде:

$$\eta_v = \frac{1}{3}\cdot\frac{\sigma_s}{\xi_e}\left(\frac{\xi_e}{\xi_{eq}}\right)^{m_v}\exp[m_vS(\sigma_{eq} - \sigma_e)]. \qquad (5.8)$$

Разновидности сверхпластичности. Сверхпластичные материалы

Два отмеченных выше типа сверхпластичности (ССП и ФПСП) характеризуются различными структурными и реологическими особенностями в зависимости от вида деформируемого материала, что позволяет говорить о различных видах сверхпластичных материалов (табл. 5.6).

Ниже рассмотрены особенности проявления указанных типов сверхпластичности применительно к наиболее распространенным видам конструкционных материалов.

Таблица 5.6. **Виды сверхпластичных материалов (СПМ)**

Вид СПМ	Размер зерна, мкм	m_{max}	$\xi_{сп}$, c^{-1}	Структурная единица массопереноса	Тип СП
Поликристаллические металлические материалы:					
УМЗ сплавы	1,0...10,0	0,4...0,6	$10^{-5}...10^{-3}$	Зерно	ССП
СМЗ сплавы	0,1...1,0	0,5...0,7	$10^{-3}...10^{-1}$	Зерно	ССП
НК сплавы	0,01...0,1	0,6...0,8	$10^{-1}...10^{0}$	Зерно	ССП
Аморфные сплавы	Нет зерен	1,0	$>10^{0}$ (до 10^{5})	Атом	ССП
Керамики	0,1...1,0	0,5...0,7	$10^{-5}...10^{-4}$	Зерно	ССП
Композиты:					
Метал. матрица	0,1...10,0	>0,5	$10^{-4}...10^{-1}$	Зерно	ССП
Керам. матрица	0,1...1,0	0,5...0,7	$10^{-5}...10^{-4}$	Зерно	ССП
Интерметаллиды	1,0...20,0	0,5...0,7	$10^{-4}...10^{-3}$	Зерно	ССП
Полиморфные металлы и сплавы	Не влияет	1,0	Пропорциональна скорости превращения	Атом	ФПСП

Структурная сверхпластичность (ССП)

ССП поликристаллических материалов со средним размером зерен от 1 до 10 мкм является объектом наиболее обширных исследований на протяжении четырех последних десятилетий. Сверхпластичность материалов с субмикронными (0,1...1 мкм) и наноразмерными (10...100 нм) зернами стала известной сравнительно недавно. Тем не менее в отношении ССП остается ряд вопросов, вызывающих дискуссии, касающиеся природы этого состояния. Они связаны с выяснением природы и оценкой значений основных реологических параметров модели, а именно, порогового напряжения σ_0, показателя скоростной чувствительности m_v, параметров эквикогезивного состояния (σ_{eq} и ξ_{eq}) и предела текучести σ_s.

Основная концепция, положенная в основу при объяснении природы **порогового напряжения,** приводит к необходимости допущения существования так называемого «подпирающего» или «внутреннего» напряжения, которое, следуя положениям механики вязкопластического течения, представляет собой напряжение равновесия в чувствительном к скорости (времени) материале как предел при стремлении скорости деформации к нулю. Значения порогового напряжения $\boldsymbol{\sigma_0}$ вместе с данными по температурам испытаний и размеру зерен для некоторых ССП сплавов приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7. **Значения порогового напряжения σ_0 для некоторых ССП сплавов**

Сплав	T_{sp}, K	L, мкм	σ_0, МПа
Al–33% Cu	673	7,9	1,43
Al–33% Cu	723	7,9	0,65
Al–Zn–Mg–Cu–Mn (7075)	773	0,7	4,8
Al–Zn–Mg–Cu–Mn (7075)	773	1,3	3,5
Al–Zn–Mg–Cu–Mn (7075)	773	2,5	1,5
Ti–6%Al–4%V (ВТ6с)	1173	1,0	1,0
Ti–6%Al–4%V (IMI318)	1023	2,5	30,0
Fe–1,55%C–1,66%Cr–5,2%Al	1123	1,0	13,9

Из данных таблицы очевидно, что пороговое напряжение возрастает с уменьшением температуры испытания и размера зерен. За существование порогового напряжения ответственны сегрегации атомов примесей по границам зерен, препятствующие движению дислокаций.

Природа **вязкого течения** материалов, характерного для ССП, связана с диффузионным массопереносом по границам и вблизи границ зерен. С реологической точки зрения, вязкое течение может быть приписано квазижидкой фазе, располагающейся по границам зерен деформируемого материала. Термодинамический подход позволяет показать возможность формирования квазижидкой фазы по границам зерен мелкозернистых металлов и сплавов в процессе сверхпластической деформации. В представленной выше реологической модели поведение этой фазы моделируется вязким элементом, который, согласно уравнению (5.4), характеризуется сдвиговой вязкостью $\eta_v = K_v \xi_e^{m_v - 1}/3$. Значения η_v, вычисленные по уравнению (5.4) для оптимальных температур сверхпластической деформации ССП материалов, представлены в табл. 5.8.

Таблица 5.8. **Значения сдвиговой вязкости η_v некоторых ССП сплавов**

Сплав	T_{sp}, K	L, мкм	η_v, Па·с
Al–33% Cu	673	7,9	$6{,}0 \cdot 10^{10}$
Al–33% Cu	723	7,9	$1{,}9 \cdot 10^{10}$
Al–Zn–Mg–Cu (7475)	789	12,3	$5{,}3 \cdot 10^{9}$
Ti–6%Al–4%V (ВТ6с)	1173	1,0	$3{,}3 \cdot 10^{9}$
Ti–6%Al–4%V (IMI318)	1023	2,5	$1{,}6 \cdot 10^{11}$
Fe–1,55%C–1,66%Cr–5,2%Al	1123	1,0	$2{,}2 \cdot 10^{10}$

Как видно из таблицы, они группируются в пределах сравнительно узкого интервала, охватывающего два порядка. Как термоактивируемый параметр, сдвиговая вязкость существенно зависит от температуры и размера зерен деформируемого материала. С другой стороны, из анализа ползучести материала, состоящего из двух реологически различных фаз, а именно, твердых зерен, окруженных оболочкой вязкой матрицы [38], результирующая вязкость этого композита η_c может быть вычислена с помощью следующего уравнения:

$$\eta_c = 2\eta_{gb}/3f_v^3, \tag{5.9}$$

где η_{gb} — вязкость жидкой фазы по границам зерен; f_v — объемная доля жидкой фазы ($f_v \ll 1$). Взяв для сплава Ti–6 % Al–4 % V из табл. 5.7 значение η_c и приняв для этого МЗСП сплава со средним размером зерен 1 мкм значение $f_v = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$, можно, воспользовавшись уравнением (5.9), легко подсчитать значение η_{gb}, которое в данном случае окажется равным 12,0 Па · с. Оценка вязкости расплава титана, переохлажденного до 1173 K, с помощью уравнения Аррениуса $\eta_m(T) = \eta_0 exp(E/RT)$ дает $\eta_m(T) = 3{,}6 \cdot 10^{-2}$ Па · с. Разница между значениями η_{gb} и η_m более чем в два порядка показывает, что в данном случае материал границ зерен не может рассматриваться как простая вязкая жидкость. Следуя концепции жидкообразного поведения границ зерен, полученную разницу можно объяснить тем, что в данном случае жидкая граница не

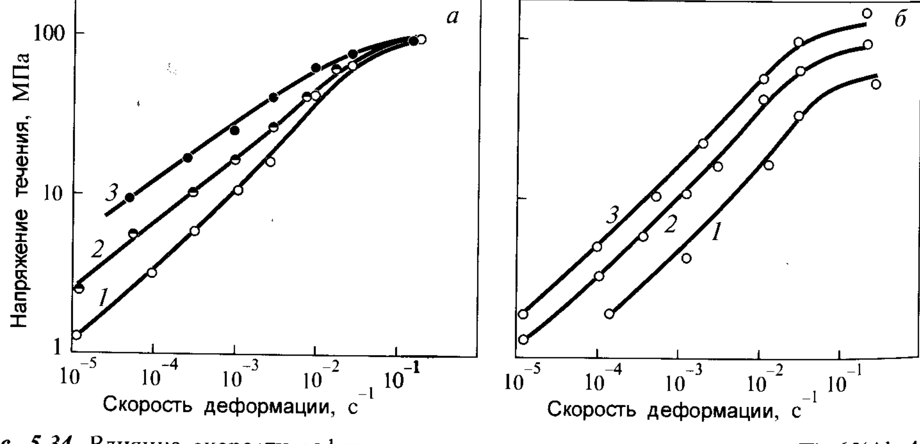


Рис. 5.34. Влияние скорости деформации на напряжение течения сплава Ti–6%Al–4%V при постоянной температуре 1173 K и размере зерен, мкм: 1,5 (*1*), 3,6 (*2*), 7,0 (*3*) (*а*) и постоянном размере зерна 1,5 мкм и температурах, K: 1213 (*1*), 1173 (*2*), 1133 (*3*) (*б*)

является непрерывной, а чередуется с участками, находящимися в твердом состоянии.

Верхний предел, к которому стремится напряжение течения ССП материалов при высоких скоростях деформации, имеет смысл не чувствительного к скорости деформации **предела текучести** σ_s, характеризующего не зависящую от времени пластическую деформацию. Его значение может быть получено из экспериментальных данных путем экстраполяции. Параметры эквикогезивного состояния σ_{eq} и ξ_{eq} могут быть определены по точке пересечения кривых $\sigma(\xi)$ ССП сплава, соответствующих различным размерам зерен. Для большинства ССП сплавов $\sigma_{eq} \approx 0{,}5\sigma_s$.

Предложенная реологическая модель была успешно использована для описания поведения ряда ССП сплавов на основе алюминия, титана и железа в процессе деформации, сопровождавшейся изменением структуры и температур. Вычисленные кривые **σ(ξ)** показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными (рис. 5.34).

Высокоскоростная сверхпластичность (ВССП)

Состояние ВССП в реологическом отношении аналогично состоянию ССП [36]. Основное различие между ними заключается в скоростях деформации. Обычная ССП, как известно, проявляется при скоростях деформации от 10^{-5} до 10^{-3} c^{-1}. ВССП получена при скоростях деформации до 10^2 c^{-1} и уже предсказана возможность ВССП при скоростях деформации $10^4...10^5$ c^{-1}. При примерно одном и том же уровне напряжений течения, как при ССП, сдвиговая вязкость материала при ВССП на несколько порядков ниже, чем при ССП, за счет увеличения скорости деформации. Наиболее реалистичное объяснение этому, предложенное Хигаши [36], состоит в признании факта существования при высоких температурах изолированной жидкой фазы по границам зерен или жидких границ зерен как одного из возможных механизмов аккомодации зернограничного проскальзывания.

Присутствие жидкой фазы на границах зерен ВССП сплавов объясняется рядом причин. Одной из них является температура, при которой проявляется ВССП. Для сплавов на основе алюминия, полученных плавлением (IM), механическим легированием (MA), а также композитов с металлической матрицей (MMC), т. е. тех, которые демонстрируют ВССП, температуры деформации находятся в узком интервале от 0,97 T_m до T_m. Кроме того, заметный адиабатический нагрев в результате высоких скоростей деформации и субмикронный размер зерен ВССП спла-

вов (≤1 мкм) повышают вероятность появления жидкой фазы по границам зерен. Простые расчеты позволяют получить количественную оценку этих зависимостей путем сравнения значений сдвиговой вязкости материала границ зерен η_{gb}, полученных из экспериментальных данных путем пересчета их по формулам (5.8) и (5.9) со значениями сдвиговой вязкости расплава η_m при соответствующих температурах деформации (табл. 5.9).

Таблица 5.9. **Сравнение значений вязкости ВССП и ССП алюминиевых сплавов**

Сплав	Тип СП	T_{sp}/T_m	x_{sp}, c^{-1}	L, мкм	f_v	η_c, Па·с	η_{gb}, Па·с	η_m, Па·с	η_{gb}/η_m
MA IN9021	ВССП	0,97	50	0,5	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{5}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	3,3
IM 7475	ССП	0,97	10^{-3}	12,3	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$5{,}3\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	10,0
IM 7475	ССП	0,86	$3{,}3\cdot10^{-5}$	10,0	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{10}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$	130,0

Отношение η_{gb}/η_m показывает, что состояние границ зерен ВССП материалов значительно ближе к состоянию жидкого расплава, чем состояние границ зерен ССП материалов по причине меньшего размера зерен L, приводящего к увеличению f_v, а также в связи с более высокой температурой ВССП. Это сопоставление дает дополнительный довод в пользу существования жидкой фазы на границах зерен ВССП материалов, которая позволяет объяснить их способность к большим деформациям при растяжении с большими скоростями деформации.

Структурная сверхпластичность керамических материалов

Сверхпластичную керамику (СПК) можно определить как поликристаллический керамический материал со стабильным субмикронным зерном, проявляющий сверхпластичность при определенных температурно-скоростных условиях деформации в течение технически приемлемого времени [36, 37]. Можно выделить два основных типа сверхпластичной керамики – однофазные материалы и композиты.

Принципиальное различие в сверхпластической деформации (СПД) металлов и керамики связано с их структурными характеристиками. Размер структурных составляющих, необходимых для проявления эффекта сверхпластичности в керамике, составляет 0,1...1 мкм, что в десять раз меньше, чем у большинства ССП материалов [36]. Получение керамических заготовок для последующей СПД с таким размером зерна осуществляется из нанокристаллических порошков способами высокотемпературной консолидации.

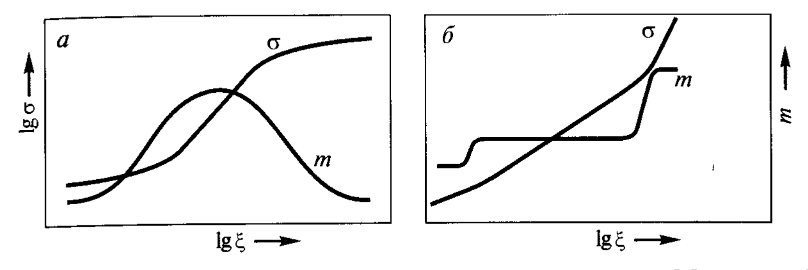


Рис. 5.35. Кривые сверхпластичности σ(ξ) и зависимость m(ξ) для ССП (*а*) и СПК (*б*)

Зависимость напряжения течения σ от скорости деформации ξ в двойных логарифмических координатах для сверхпластичных керамических материалов имеет линейный вид в достаточно широком интервале скоростей деформации (рис. 5.35). Однако существовавшие утверждения о том, что на кривой сверхпластичности керамики есть только одна линейная область, следует признать несостоятельными. Экспериментально показано [37] существование трех скоростных областей на кривой сверхпластичности керамических материалов, характеризующихся разными значениями показателя скоростной чувствительности m: на 1-м низкоскоростном интервале ($\xi < 10^{-6}$ c^{-1}) значения показателя $m = 0{,}33$; на 2-м интервале СПД ($10^{-6}...10^{-3}$ c^{-1}) показатель $m = 0{,}33...0{,}5$; на 3-м высокоскоростном интервале показатель $m \to 1$. (Для металлических материалов показатель m на этом интервале уменьшается до 0,2...0,3). При этом показатели пластичности керамики в 3-й области скоростей деформации резко снижаются. Существование трех скоростных областей на кривой сверхпластичности керамики объяснено сменой механизмов деформации, контролирующих скорость сверхпластического течения.

В табл. 5.10 представлены количественные характеристики высокотемпературной деформации некоторых типов сверхпластичной керамики –

Таблица 5.10. **Основные показатели сверхпластической деформации керамики с субмикронной структурой при растяжении**

Материал	T, K	L, мкм	ξ, c^{-1}	δ_{max}, %
3Y–TZP	1723	0,3	$4{,}8\cdot10^{-5}$	246
3Y–TZP	1823	0,3	$8{,}3\cdot10^{-5}$	800
(Y–TZP)–5%SiO_2	1673	0,26	$1\cdot10^{-4}$	1038
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1323	0,64	$1{,}4\cdot10^{-4}$	150

тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (Y—TZP), и гидроксиапатита кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), относящегося к классу биокерамик и являющегося химическим аналогом кости человека.

Существенное различие имеется в поведении металлов и керамики при разрушении, поскольку максимальное удлинение наблюдается в металлах при промежуточных скоростях деформации, тогда как у керамик максимальное удлинение имеет тенденцию проявляться при самых низких скоростях деформации, достигаемых в эксперименте, что связано с разным характером порообразования. При СПД в керамиках порообразование наиболее сильно проявляется при более высоких скоростях деформации, а в металлах, наоборот, при самых низких.

Сверхпластичность аморфных сплавов (металлических стекол)

Большая группа аморфных сплавов, отличающихся малой критической скоростью аморфизации, образуют особый вид стеклообразующих систем, так называемые *металлические стекла*. Как известно, эти материалы имеют отличные механические, магнитные и антикоррозионные свойства. Единственным серьезным недостатком этих материалов является их чрезвычайная хрупкость. Однако в переохлажденном жидком состоянии они ведут себя как сверхпластичные материалы. С этой точки зрения металлические стекла, характеризующиеся широким температурным интервалом переохлажденного жидкого состояния, представляют несомненный интерес. Некоторые из таких материалов можно получать в виде объемных аморфных заготовок. В переохлажденном жидком состоянии они показывают очень низкую вязкость и отличную деформируемость, что можно использовать для штамповки изделий сложной формы (см. рис. 5.33). В этом смысле объемные аморфные заготовки можно вполне рассматривать в качестве нового типа конструкционных материалов [37].

Две важные особенности аморфных сплавов необходимо учитывать при оценке их способности к сверхпластической деформации, а именно, способность к стеклообразованию и устойчивость аморфного состояния [37]. Первая из них характеризуется, в основном, критической скоростью охлаждения расплава $(dT/d\tau)_c$ и относительной температурой стеклования $T_{rg} = T_g/T_m$, где T_g — абсолютная температура стеклования; T_m — абсолютная температура плавления. Устойчивость аморфного состояния можно успешно оценить с помощью критерия $H_r = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$, где T_x — абсолютная температура кристаллизации [37].

Последние разработки позволили создать металлические стекла с высокой способностью к стеклообразованию, широким температурным диапазоном переохлажденного жидкого состояния ($T_x - T_g$) и высокой устойчивостью аморфного состояния. Эти параметры металлических стекол в отдельных случаях достигают значений, характерных для обычных неметаллических стекол (табл. 5.11).

Металлические стекла при температурах выше температуры стеклования T_g находятся в переохлажденном жидком состоянии, которое является внутренне равновесным, но метастабильным по отношению к процессу кристаллизации. В этом состоянии они демонстрируют линейно-вязкое течение ($m = 1{,}0$) в широком интервале скоростей деформации. Это приводит к чрезвычайно высокой деформационной способности таких материалов. Удлинение порядка 20 000 % было получено при растяжении образцов из аморфного сплава $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ при 473 К с очень высокой скоростью деформации $5 \cdot 10^5$ $с^{-1}$ (см. рис. 5.32) [37]. При температурах ниже T_g металлическое стекло представляет собой метастабильный неравновесный материал. В процессе нагрева металлическое стекло релаксирует в направлении конфигурации с более низкой энергией. Вблизи температуры T_g оно резко размягчается, его вязкость уменьшается на несколько порядков в очень узком интервале температур. Последующий нагрев приводит к кристаллизации, вызывающей увеличение вязкости пропорционально объемной доле твердых (кристаллических) частиц. Та-

Таблица 5.11. Характеристики объемных аморфных материалов (металлических стекол) в сравнении с некоторыми неметаллическими стеклами

Сплав	T_m, К	T_g, К	T_x, К	T_{rg}	(T_x-T_g), К	H_r	$(dT/d\tau)_c$, К/с
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	937	625	770	0,67	145	0,87	<2,0
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	884	537	652	0,61	115	0,50	170,0
$Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$	~990	652	~747	~0,66	105	0,43	~1,5
$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$	~750	465	545	~0,62	80	0,39	100,0
Флюоридные стекла:							
Ga 1	735	507	625	0,69	118	1,07	<1,0
Ga 2	729	510	631	0,70	121	1,23	<1,0
In 2	874	568	662	0,65	94	0,84	<1,0

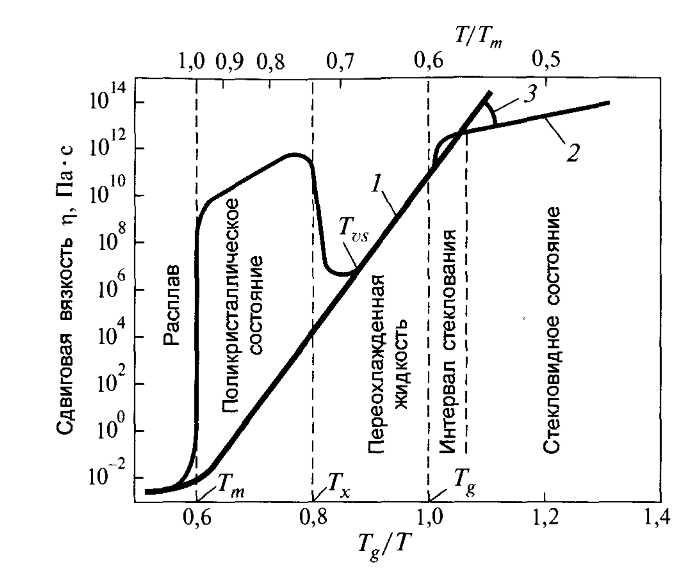


Рис. 5.36. Схематическая диаграмма температурной зависимости сдвиговой вязкости металлического стекла в процессе его нагрева:
1 – равновесная вязкость; *2* – изоконфигурационная вязкость; *3* – релаксация неравновесной конфигурации

ким образом, на кривой $\eta(1/T)$ образуется ярко выраженный минимум вязкости при некоторой температуре T_{vs} в пределах температурного интервала, соответствующего переохлажденному жидкому состоянию. Этот минимум соответствует наступлению устойчивого линейно-вязкого течения материала (рис. 5.36).

Сверхпластичность при фазовых превращениях (ФПСП)

В настоящее время хорошо известно, что *материалы, претерпевающие фазовое превращение* полиморфного или эвтектоидного типа при термоциклировании в процессе деформации, также показывают при определенных условиях линейно-вязкое (ньютоновское) течение (m = 1,0). Анализ реологического поведения подшипниковой стали ШХ15 (Fe–1%C–1,5%Cr), которая проявляет ФПСП в процессе $\alpha\leftrightarrow\gamma$-превращения, позволил установить, что показатель скоростного упрочнения m изменяется в процессе фазового превращения приблизительно пропорционально скорости фазового превращения [37] (рис. 5.37). Материал начинает деформироваться как не сверхпластичный ($m \approx 0{,}2$), затем, в середине фазового превращения, он показывает линейно-вязкое течение (m = 1,0) и, наконец, когда фазовое превращение заканчивается, он возвращается в не сверхпластичное состояние ($m \approx 0{,}2$). Эффективная сдвиговая вязкость $\eta_a = \sigma_e/3\xi_e$ изменяется в процессе фазового превращения в соответствии с уравнением (5.4) (рис. 5.38). Испытания с постоянной скоростью растяжения обеспечивают снижение скорости деформации с увеличением длины образца. При этом, если m = 1,0, величина η_a становится независимой от скорости деформации. При $m < 1$ величина η_a уменьшается с увеличением скорости деформации (рис. 5.38).

Такое поведение материалов можно объяснить тем, что в процессе фазового превращения на границе α/γ-перехода может кратковременно возникать вязко-жидкая структура. По мере развития превращения поверхность его фронта мигрирует; при этом зона, подвергающаяся сверхпластической деформации, расширяется за счет накопления деформации в зонах, где превращение уже прошло. Природу этой вязко-жидкой структуры можно объяснить, по-видимому, поведением коллектива атомов на границе α/γ- перехода, меняющих свою кристаллографическую позицию и теряющими в этот момент связи со своими соседями.

Процесс ФПСП можно разделить на три стадии. Начальная стадия, характеризующаяся образованием зародышей новых зерен по границам зерен и тройным точкам старой фазы, а также заключительная фаза, когда происходит обычная деформация поликристаллического материала, образованного новой фазой, не имеют отношения к сверхпластичес-

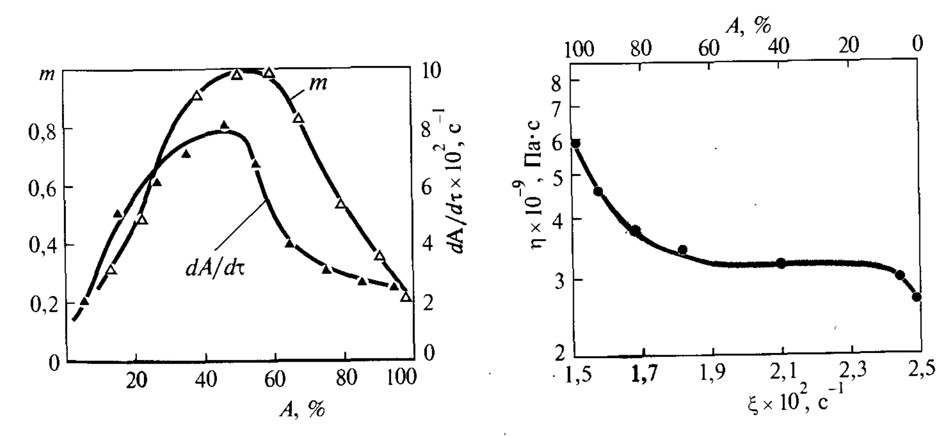


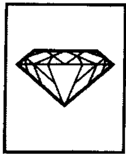
Рис. 5.37. Изменение показателя скоростного упрочнения m и скорости фазового превращения $dA/d\tau \cdot 10^2$, $с^{-1}$, в процессе $\gamma\rightarrow\alpha$-превращения (А, %) в подшипниковой стали ШХ15

Рис. 5.38. Зависимость сдвиговой вязкости η_a стали ШХ15 от скорости деформации в процессе $\gamma\rightarrow\alpha$-превращения

кой деформации. В то время как вторая, промежуточная, стадия характеризуется линейно-вязким течением, которое обеспечивается наличием вязко-жидкой структуры на перемещающейся по объему деформируемого металла границе α/γ-перехода, которая играет принципиальную роль в механизмах деформации и аккомодации. Поэтому показатель скоростного упрочнения m существенно зависит от скорости фазового превращения (см. рис. 5.37). При этом максимальное значение показателя m зависит от скорости деформации. Из этого следует, что повышение скорости фазового превращения может способствовать увеличению показателя m при более высоких скоростях деформации.

6

СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ



6.1. СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРОИЗВОДСТВА СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

К сверхтвердым материалам (СТМ) относятся четыре вещества: кубический алмаз; гексагональный алмаз или лонсдейлит; кубическая и вюрцитоподобная модификации нитрида бора. По объему научных исследований и использования в технике алмаз значительно опережает другие СТМ.

С глубокой древности алмаз известен как один из самых красивых и дорогих минералов. Большие значения твердости и оптические свойства ставят его вне конкуренции в ряду других ювелирных камней. Однако ценность алмаза как технического материала несравнимо выше. Широкое распространение в промышленности алмаз получил прежде всего из-за своей твердости. Это обусловило его применение в буровой технике, в камнеобработке, при обработке высокотвердых материалов в лезвийном и абразивном инструментах. Несмотря на высокую эффективность, инструмент из природных алмазов оставался весьма дорогостоящим и уникальным. Назрела необходимость решения проблемы синтеза этого минерала. В 50-х годах XX в. стратегическая задача получения искусственного алмаза была решена сначала в Швеции и США, а затем в СССР.

Производство сверхтвердых материалов является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей промышленности в мире. Современный технический уровень индустриально-развитых стран по крайней мере на четверть определяется объемом и структурой потребления технических алмазов и других сверхтвердых материалов, а также абразивного, режущего и других видов инструментов на их основе. Это объясняется тем, что алмазы обладают уникальными прочностными и физическими свойствами и не имеют альтернативы для таких отраслей промышленности, как машиностроение, стройиндустрия, приборостроение, электроника, горнодобывающая и геологоразведочная.

Динамика развития отрасли весьма впечатляет. В 1990 г. мировое потребление синтетических алмазов (без учета социалистических стран) составило 215 млн карат. При среднегодовом увеличении потребления на 5...6 % в 2000 г. использование алмазов составило 320...390 млн карат.

Основным потребителем и крупным производителем синтетических алмазов являются США (производство в 1990 г. ~110 млн карат, в 2000 г. ~150 млн карат).

В качестве примера можно привести структуру потребления технических алмазов и алмазного материала в промышленности США, представленную ниже, %:

Машиностроение	35
Буровой инструмент	18
Камнеобработка, стройиндустрия	27
Производство абразивов	15
Прочие	5
Алмазный материал:	
низкопрочные порошки для шлифовального инструмента на органических и гальванических связках	15...20
среднепрочные порошки для инструмента на металлических связках	30...35
высокопрочные и термостойкие порошки для инструмента на металлических связках	45..50

В настоящее время одним из крупнейших производителей и потребителей синтетических алмазов становится Китай. По оценкам экспертов, в 1995 г. в Китае произведено ~200 млн карат синтетических сверхтвердых материалов, в 2000 г. — ~300 млн карат.

Анализ хозяйственной деятельности ведущих производителей и потребителей технических алмазов (природных и синтетических) свидетельствует об опережающем росте производства и потребления технических алмазов, по сравнению с динамикой развития промышленности в целом. Это объясняется, в частности, тем, что все больше расширяются области их применения.

Предприятия алмазной промышленности в стране в 1990 г. синтезировали около 245 млн карат алмазных порошков и выпустили алмазный инструмент, содержащий более 215 млн карат алмаза, в том числе около 16 млн карат природных алмазов. Более 45 млн карат синтетических порошков было продано на экспорт, использовано в свободном состоянии и для изготовления специальных инструментов на предприятиях-потребителях.

В настоящее время производство алмазных порошков в России не является сбалансированным. Основную долю (до 95 %) составляют высокоабразивные низкопрочные порошки марок АС2 — АС6, которые в основном используются для изготовления абразивного инструмента на органических связках. В то же время Россия закупает большое количество высокопрочных алмазных порошков и инструмента на их основе для камнеобработки.

Результаты международного разделения труда показывают, что отечественные камеры типа «наковальня с лункой» наиболее эффективны в

мире при производстве высокоабразивных шлифпорошков марок от АС2 до АС20. Ведущие мировые производители алмазов практически полностью уступили этот сектор рынка предприятиям СНГ. Экспортный потенциал этого сектора (включая микропорошки) оценивается примерно в 50 млн карат в год. В настоящее время основными экспортерами таких порошков являются предприятия Украины и России. Внутренние потребности России по этой группе порошков могут быть оценены в 60...80 млн карат. Задача российских производителей – не потерять этот сектор мирового рынка и потеснить на нем конкурентов из СНГ.

Сегодня ведущими производителями синтетических алмазов в мире являются фирмы: «Дженерал Электрик» (США); «Де Бирс» (международная компания); «Сумитомо» (Япония); «Дю Понт» (США); предприятия России и Украины; предприятия Китая и Южной Кореи. При этом первые два производителя фактически определяют рынок и диктуют цены.

По выпускаемой номенклатуре промышленные синтетические алмазы можно разделить на следующие группы: режущие алмазы типа SDA (классификация «Де Бирс») для производства камнеобрабатывающего инструмента; шлифпорошки типа «металбонд» (АС32 – АС80); шлифпорошки типа «резинбонд» (АС2 – АС20); микро- и субмикропорошки; поликристаллы и композиты, в том числе двухслойные «алмаз – твердый сплав»; крупные монокристаллы алмазов (до 10 карат); моно- и поликристаллические алмазные и алмазоподобные пленки.

В последние годы приоритетное направление получают исследования, направленные на использование оптических свойств синтетического алмаза уникальной теплопроводности и, в особенности, полупроводниковых свойств легированных алмазов. По своей значимости и эффективности переход от кремниевой и германиевой полупроводниковой техники к алмазной сравним с переходом от ламповой электроники к полупроводниковой.

Необходимо отметить, что уровень отечественных разработок в области синтеза алмазных материалов достаточно высок, и по ряду проблем российские ученые сохраняют приоритет. Из результатов, полученных в области синтеза алмазов за последние 5 лет, можно выделить следующие:

– выращивание монокристаллических алмазов весом до 10 карат в установке «Барс» и разработка методов их дозированного легирования с целью получения полупроводниковых свойств;

– получение материала на основе фулеренов С60 с твердостью выше природных алмазов;

– новый высокоизносостойкий алмазный материал для формообразующих сопел;

– получение диэлектрических моно- и поликристаллических алмазов с высокой теплопроводностью (в том числе безазотных, моноизотопных);

– получение поликристаллических алмазов и алмазных пластин, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства в области металлообработки и струеформирующего инструмента;

– создание специальных технологий получения шихтовых компонентов для синтеза алмаза, обеспечивающих заданный уровень качества алмазных материалов.

6.2. СИНТЕЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ИЗ ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Поликристаллические материалы на основе алмаза по физико-механическим свойствам существенно отличаются от монокристаллов. Для них характерна изотропия свойств, высокая износостойкость, поликристаллы значительно превосходят монокристаллы по трещиностойкости (ударной вязкости).

В соответствии с принятой в настоящее время классификацией поликристаллические СТМ (ПСТМ) на основе алмаза делятся на 4 группы. 1-я группа – СТМ, получаемые при высоких давлениях и температурах путем превращения графита в алмаз, в присутствии специально вводимых металлов или сплавов–катализаторов. К этой группе относятся поликристаллы типа «баллас» (АСБ) и «карбонадо» (АСПК). Синтетические балласы и карбонадо имеют природные поликристаллические аналоги. 2-ая группа – ПСТМ, получаемые путем спекания алмазных порошков в условиях высоких статических давлений и температур. При реализации этого метода получают поликристаллы с повышенной термостойкостью. Однако этот метод требует для своей реализации значительно более высоких давлений. 3-ая группа – ПСТМ, получаемые при высоких статических давлениях и температурах на подложке или в обойме из твердого сплава или стали. 4-ая группа – ПСТМ, получаемые методом спекания алмазных порошков при более низких давлениях (до 1,9 ГПа) в присутствии связующего материала.

Данный этап работы посвящен совершенствованию методов получения поликристаллов типа АСПК (поликристаллических алмазов, получаемых синтезом из углеродсодержащих материалов в присутствии ком-

пактного сплава–катализатора). Поликристаллы представляют собой композиционный материал, состоящий из зерен алмазной фазы, металлокерамической связки и остаточного непрореагировавшего графита. Состав связки определяется применяемым сплавом–катализатором [1, 2]. Поскольку поликристаллический алмаз представляет собой композиционный материал, то его механические свойства зависят от свойств алмазного наполнителя, прочностных свойств металло-керамической связки и процессов взаимодействия на границе алмаз–связка. Влияние капиллярных характеристик сплава–катализатора на процесс синтеза алмазных поликристаллов было изучено ранее [3].

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава и свойств сплава–катализатора на процесс синтеза и свойства поликристаллических алмазов «карбонадо». Были изучены возможности путем легирования сплава–катализатора влиять на прочностные свойства поликристаллов алмаза и разработан состав сплава–катализатора, позволяющего синтезировать поликристаллы с повышенными прочностными свойствами.

Синтез «карбонадо» проводили в камерах высокого давления типа «тороид» при давлении 8,0 ГПа из графита МГОСЧ. Температура синтеза составляла 1800...2000 °С, вес получаемых поликристаллов – 0,8...1,0 карат. В качестве катализатора использовали сплавы на основе никеля. Полученные поликристаллы дробили, рассеивали на фракции, проводили классификацию на вибростоле, химическую обработку и испытание на прочность по ГОСТ 9206–80.

Работа состояла из двух этапов. На первом этапе изучали влияние химической обработки на содержание металлической фазы и прочность поликристаллических алмазов, синтезированных при использовании катализатора–сплава Х20Н80М. Для изучения физико-механических свойств использовали порошок АРК4 500/400. Для достижения наиболее равномерного распределения поликристаллических алмазных порошков по коэффициенту формы, а следовательно, и по прочностным свойствам была проведена дополнительная классификация на вибростоле по номеру ячейки (1–11). Результаты классификации представлены ниже:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Массовая доля, %	2,2	2,3	4,6	8,0	11,7	12,5	13,0	19,3	13,4	10,2	2,8

Поскольку для сравнительных исследований рекомендуется применять однородный по форме порошок – для дальнейшего использования был отобран алмазный порошок из ячеек 4–10.

В работе была принята следующая методика. Алмазный порошок АРК4 500/400 подвергали травлению в кипящей смеси кислот HCl: HNO_3 (3:1). Для определения эффективности травления алмазного порошка АРК4 и получения порошков с различным содержанием металлической составляющей проводили травление их в течение различного времени. Результаты по влиянию продолжительности процесса травления на потерю и остаточное содержание металлической связки (несгораемый остаток при следующих условиях отжига: температура 1200 °С, время 1 ч) представлены в табл. 6.1, 6.2.

Проведенная химическая обработка позволила получить алмазные поликристаллы с различным содержанием металлической составляющей – от 16,8 до 6,24 %. Результаты по определению прочности алмазного порошка АРК4 500/400 с различным временем химической обработки представлены на рис. 6.1. Погрешность измерения при доверительной вероятности 95 % и числе измерений не менее 50 не превышала 6 %.

Из данных (см. рис. 6.1) следует, что снижение содержания металлической фазы в поликристалле приводит к снижению прочности поли-

***Таблица* 6.1. Влияние времени химической обработки на массу АРК4 500/400**

Время травления, мин	Масса исходных АРК4	Масса АРК4, обработанных смесью кислот HCl и HNO_3	Уменьшение массы, %
5	2,002	1,946	2,80
20	2,001	1,846	7,75
60	2,001	1,787	10,69
180	2,000	1,779	11,05
300	2,000	1,750	12,50

***Таблица* 6.2. Влияние продолжительности химической обработки на массу несгораемого остатка алмазного порошка АРК4 500/400**

Время травления, мин	Масса несгораемого остатка, г	Массовая доля, несгораемого остатка, %	Массовая доля неалмазной составляющей, %
Без хим. обработки	0,221	22,1	16,8
5	0,191	19,1	14,6
20	0,138	13,8	10,6
60	0,11	11,0	8,4
180	0,084	8,4	6,4
300	0,082	8,2	6,2

кристаллического алмаза, т. е. металлическая связка оказывает существенное влияние на прочность композита в целом. Нужно отметить, что полностью вытравить металлическую составляющую при увеличении времени травления невозможно. Это значит, что включения сплава–катализатора находятся не только в межкристаллитном пространстве, но и внутри алмазных кристаллитов, т. е. в алмазном композите присутствуют как межкристаллитные, так и внутрикристаллитные включения сплава–катализатора.

На втором этапе были изготовлены и использованы различные сплавы–катализаторы, остальные условия получения поликристаллов были прежними. Исследования проводили на фракции АРК4 400/315. Несмотря на то, что наиболее часто применяемым для синтеза является сплав хрома с никелем с содержанием хрома 20 % (масс.) (Х20Н80), обоснования для выбора данного состава в литературе не представлено. Поэтому были приготовлены сплавы–катализаторы с различным содержанием хрома и углерода. Затем базовый сплав Х20Н80 легировали молибденом, титаном и танталом с целью установления зависимости по влиянию различных свойств сплава–катализатора на процесс синтеза и свойства поликристаллического алмаза.

Для синтеза «карбонадо» изготавливали стержни из сплава–катализатора диаметром 1,6...2,2 мм и высотой 2,5...4,0 мм методами порошковой металлургии по оригинальной технологии, разработанной на кафедре «Высокотемпературных материалов». Требуемые количества порошков никеля (ПНК-ОТ4), хрома (Х0) и углерода (МГОСЧ 40...50 мкм) смешивали в смесителе типа «пьяная бочка» и методом мундштучного формования готовили образцы для спекания (d = 2 мм, l = 30 мм). В качестве связующего материала использовали парафин в количестве 11...15 %, который в виде стружки добавляли к тщательно перемешанной исходной смеси порошков. Затем, после перемешивания при температуре 90...100 °С и подпрессовки при давлении до 100 МПа, полученную массу продавливали через мундштук (степень обжатия 86 %). Пластификатор из образцов удаляли путем отжига. Спекание образцов проводили при 1270 К в течение 3 ч в атмосфере гелия. Изменение объема рассчитывали по изменению линейных размеров спеченных образцов в предположении их идеальной цилиндричности. После спекания определяли содержание углерода в образцах системы Ni–Cr, не содержащих зашихтованный графит МГОСЧ, газообразным методом. Установлено, что остаточное содержание углерода составило 0,5...1,0 % (масс.).

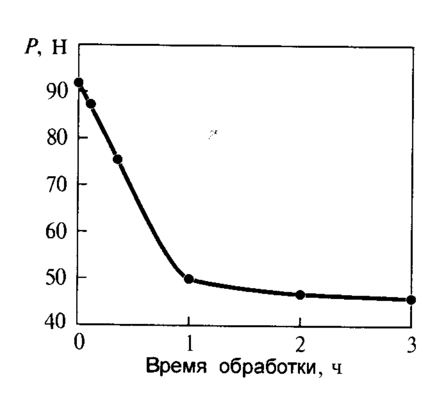


Рис. 6.1. Влияние химической обработки на прочность АРК4 500/400

Для установления закономерностей спекания исследовали системы Ni–Cr и Ni–Cr–C: изучение изменения фазового состава при спекании проводили рентгенофазовым анализом на установке УРС-2,0 в камере РГД-57, а также на дифрактометре ДРОН-3, используя отфильтрованное от β-линии Cu K_α -излучение.

Система никель–хром. Для этой системы характерно монотонное уменьшение усадки ($\Delta V/V$) с увеличением содержания хрома до 40...45 % (масс.) (рис. 6.2, кривая *2*), из-за образования твердого раствора Cr в Ni. При дальнейшем увеличении содержания Cr в системе, $\Delta V/V$ начинает возрастать и максимум приходится примерно на середину двухфазной области, в соответствии с диаграммой состояния, что объясняется максимальной межфазной поверхностью. Кривая *1* (см. рис. 6.2) отражает поведение образцов в присутствии некоторого количества остаточного углерода (0,5...1,0 %) и фактически следует рассматривать систему Ni–Cr–C с фиксированным содержанием углерода.

Ход кривых *1* и *2* (см. рис. 6.2) заметно различается при содержании Cr в системах > 45 % (масс.). Рентгенофазовый анализ, проведенный для образцов, содержащих 20, 50 и 75 % (масс.) Cr, позволил установить соответственно наличие: γ-фазы, Cr_7C_3, Cr_3C_2; γ-фазы, $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3; γ-фазы, $Cr_{23}C_6$, α-фазы, где γ-фаза – твердый раствор на основе никеля; α-фаза – твердый раствор на основе хрома. При сравнении данных рентгенофазового анализа спеченных образцов с фазами диаграммы состояния системы Ni–Cr–C выявилось совпадение их фазового состава при определенных соотношениях компонентов. Следовательно, можно предположить, что резкое ухудшение спекаемости образцов, полученных мундштучным формованием, с

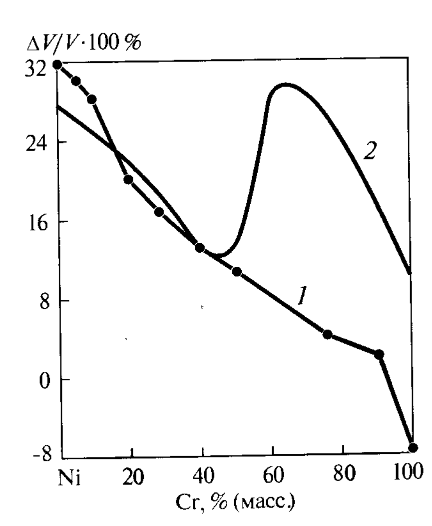


Рис. 6.2. Концентрационные зависимости усадки ($\Delta V/V$) образцов в системе Ni–Cr.
Условия спекания: *1* – T = 1270 K, τ = 3 ч; *2* – T = 1470 K, τ = 1 ч [9]

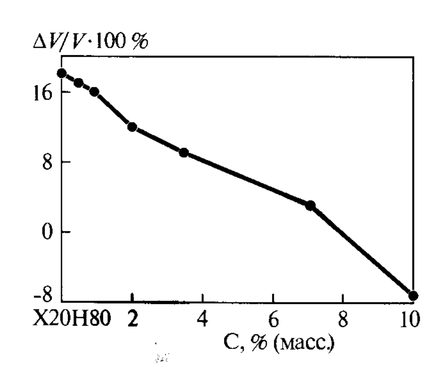
28 – 6928

увеличением в них содержания хрома связано с изменением фазового состава, так как уже при содержании Cr > 10 % (масс.) образуется высший карбид Cr_3C_2. Дальнейший ход кривой *1* (см. рис. 6.2) связан с образованием $Cr_{23}C_6$ (~ 35 % Cr), α-фазы (~ 50 % Cr), с отсутствием γ-твердого раствора (80...90 % Cr).

Таким образом, различная спекаемость образцов порошковых смесей системы Ni–Cr при наличии и отсутствии углерода (см. рис. 6.2) обусловлена, по-видимому, образованием карбидных слоев (кривая *1*), которые препятствуют протеканию твердофазных диффузионных процессов.

Система никель–хром–углерод. В порошковую смесь (80 % Ni – 20 % Cr) – (0,5...1,0) $C_{ост}$ (где $C_{ост}$ – аморфный углерод, продукт пиролиза парафина) вводили сравнительно крупнозернистый (~ 50 мкм) порошок графита МГОСЧ в количестве до 10 %. На рис. 6.3 представлена зависимость изменения объема образца ($\Delta V/V$) от содержания углерода в порошковой смеси. Резкое ухудшение спекаемости при увеличении содержания углерода связано, по-видимому, с изменением количества карбидов в спеках. Нарушение монотонного изменения $\Delta V/V$, проявляющееся при содержании углерода ~ 2,5 %, связано с появлением в образцах свободного углерода в виде графита.

Рентгенофазовый анализ спеков, содержащих 1 % C и 7 % C, показал соответственно наличие γ-фазы, Cr_7C_3, Cr_3C_2 и γ-фазы, Cr_7C_3, Cr_3C_2, графита. Некоторое отличие фазового состава спеченных образцов от представленного на диаграмме состояния связано, вероятно, с использованием крупнозернистого порошка графита в исходной порошковой смеси и, как следствие, с замедлением перехода системы в равновесное состояние.



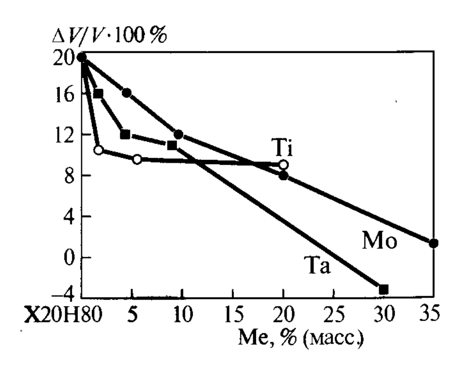


Рис. 6.3. Влияние углерода на усадку образцов (20 % Cr – 80 % Ni) – C. Условия спекания: T = 1270 K, τ – 3 ч

Рис. 6.4. Концентрационные зависимости усадки ($\Delta V/V$) образцов систем (20 % Cr – 80 % Ni) – Me(Ti, Ta, Mo). Условия спекания: T = 1270 K, τ = 3 ч

***Система никель–хром–металл* (Ti, Ta, Mo).** Для исследованных систем характерно значительное ухудшение спекаемости образцов при небольших содержаниях металлов в исходных порошковых смесях (рис. 6.4). Это объясняется эффектом Френкеля, который заключается в увеличении пористости, вследствие различия парциальных коэффициентов диффузии компонентов, при растворении легирующих металлов в γ-твердом растворе на основе никеля. При дальнейшем увеличении содержания металлов в порошковых смесях, ход концентрационных кривых относительно изменения объема различен, что связано с изменениями фазового состава при спекании. Данные рентгенофазового анализа для спеченных образцов этих систем представлены в табл. 6.3.

Система никель–хром–титан. Введение титана до 2 % (масс.) в порошковую смесь 80 % Ni – 20 % Cr приводит к быстрому ухудшению спекаемости образцов. При дальнейшем увеличении содержания Ti в порошковой смеси изменение объема образцов при спекании изменяется слабо. На образование карбида титана, количество которого зависит от содержания остаточного углерода в образцах, самого титана расходуется не более 2...4 % (масс.). При дальнейшем увеличении содержания титана в исходной порошковой смеси, в спеченных образцах повышается содержание фаз Ni_3Ti и незначительно TiC (предположительно за счет реакции: $Cr_7C_3 + Ti \rightarrow TiC + (Cr)_{Ni}$), которые слабо влияют на спекаемость.

Система никель–хром–молибден. Для этой системы характерна наиболее сложная зависимость $\Delta V/V = f$ (% M) при спекании. На рис. 6.4

Таблица **6.3. Фазовый состав образцов в системах Ni–Cr–Me (Ti, Ta, Mo)**

Основа	Ti, %	Mo, %	Ta, %	Фазовый состав
80Ni+20Cr	2	–	–	γ, Cr_7C_3
	6	–	–	γ, TiC, Ni_3Ti, Cr_7C_3
	20	–	–	γ, Ni_3Ti, TiC
	–	5	–	γ, Mo_2C, Cr_7C_3
	–	10	–	γ, Mo_2C, Cr_7C_3
	–	20	–	γ, Mo_2C, Cr_7C_3
	–	35	–	γ, Mo_2C, Ni_3Mo
	–	–	8	γ, TaC, Cr_7C_3
	–	–	30	γ, Ta

видны две точки перегиба. Первый перегиб (3 % Mo) связан с появлением карбида Mo_2C, увеличение содержания которого приводит к ухудшению спекаемости образцов. При содержании Mo > 20 % образуется интерметаллид Ni_3Mo, чем, по-видимому, обусловлен второй перегиб.

Система никель–хром–тантал. На графике зависимости относительного изменения объема спеченных образцов от содержания Ta в исходной порошковой смеси (см. рис. 6.4) имеется одна точка перегиба (~ 5 % Ta). Ее появление, вероятно, связано с образованием карбида тантала – TaC. Увеличение содержания TaC в образцах ведет к заметному ухудшению спекаемости.

Изготовленные сплавы–катализаторы применяли для синтеза поликристаллов «карбонадо». После синтеза поликристаллы дробили и выделяли фракции 630/500 и 400/315 для проведения прочностных испытаний по ГОСТ 9206–80. Прочность алмазов АРК4 630/500 и 400/315, синтезированных с применением катализаторов системы никель–хром, представлены на рис. 6.5, а синтезированных с применением катализаторов системы (20 % Cr – 80 % Ni) – C – на рис. 6.6.

Повышение содержания хрома в катализаторе на основе никеля (см. рис. 6.5) приводит к понижению прочности поликристалла, наиболее резкое при >10 и >30 % Cr. В соответствии с диаграммой состояния системы Ni–Cr–C, первой области (>10 % Cr) соответствует появление карбидов хрома, второй (> 30 % Cr) – появление α-фазы (раствора никеля в хроме).

Зависимость прочности поликристаллического алмаза при введении углерода в сплав–катализатор 20 % Cr – 80 % Ni, представленная на рис. 6.6, является более сложной. Введение до 3,5 % C в сплав приводит к повышению прочности поликристалла, при дальнейшем повышении содержания углерода в катализаторе прочность поликристаллов уменьшается.

Температура образования поликристаллического алмаза зависит от температуры плавления сплава–катализатора. Введение до 3,5 % C в сплав 20 % Cr – 80 % Ni приводит к снижению температуры плавления сплава–катализатора; при этом уменьшается и температура синтеза поликристаллического алмаза «карбонадо», что приводит к увеличению вязкости расплава катализатора, это затрудняет переход его в зону реакции образования алмаза. Поликристаллы образуются меньшего размера, что и определяет некоторое повышение их прочностных свойств, поскольку в процессе образования алмаза происходит снижение давления в камере высокого давления. В то же время повышение содержания углерода

в сплаве Х20Н80 приводит к снижению адгезионных характеристик расплава к алмазу. Этими двумя факторами и определяется экстремальный характер зависимости прочности «карбонадо» от содержания углерода в исходном катализаторе Х20Н80.

Для оценки влияния состава катализатора на термостойкость АРК4 проводили изучение стойкости к окислению алмазов, синтезированных с применением различных катализаторов. Стойкость к окислению оценивали по потере массы АРК4 250/200 при нагреве до 1270 K на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей со скоростью 5 К/мин.

Стойкость к окислению возрастает с повышением до 20 % содержания хрома в катализаторе на основе никеля, $\Delta m/m$ снижается с 37 до 23 % (рис. 6.7, *а*); повышение содержания углерода в катализаторе ведет к снижению стойкости алмаза к окислению, $\Delta m/m$ повышается до 33 % (рис. 6.7, *б*). Установленные закономерности влияния состава катализатора на стойкость к окислению поликристаллических алмазов находятся в соответствии с представлениями об окислении никельхромовых сплавов.

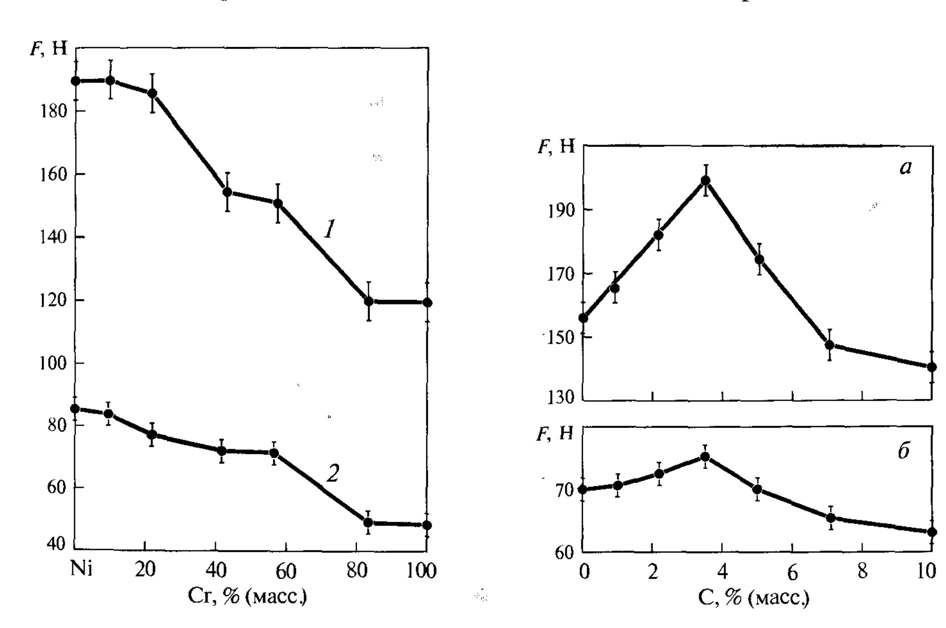


Рис. 6.5. Влияние содержания Cr в катализаторе на основе Ni на прочность порошков поликристаллического алмаза АРК4:
1 – 630/500; *2* – 400/315

Рис. 6.6. Влияние содержания C в катализаторе Х20Н80 на прочность порошков поликристаллического алмаза АРК4:
а – 630/500; *б* – 400/315

Прочность алмазов, изготовленных с применением сплавов–катализаторов системы Х20Н80 – Ti (Та, Мо), представлена на рис. 6.8; Ni – Мо – на рис. 6.9.

Прежде чем приступить к обсуждению результатов влияния титана, тантала и молибдена на прочность поликристаллов, рассмотрим имеющиеся в литературе данные по влиянию указанных элементов на механические свойства никельхромовых сплавов.

Свойствам никельхромовых сплавов уделяется большое внимание. Это объясняется тем, что данные сплавы применяются в качестве жаростойких и жаропрочных материалов. Одной из задач по улучшению их свойств является повышение прочности никелевой матрицы. Анализ возможных механизмов упрочнения матрицы при образовании твердого раствора позволил авторам заключить, что при легировании матрицы с гранецентрированной кубической структурой (в частности никеля) наибольший эффект по упрочнению наблюдается при введении элементов, образующих растворы замещения. Образование растворов внедрения со-

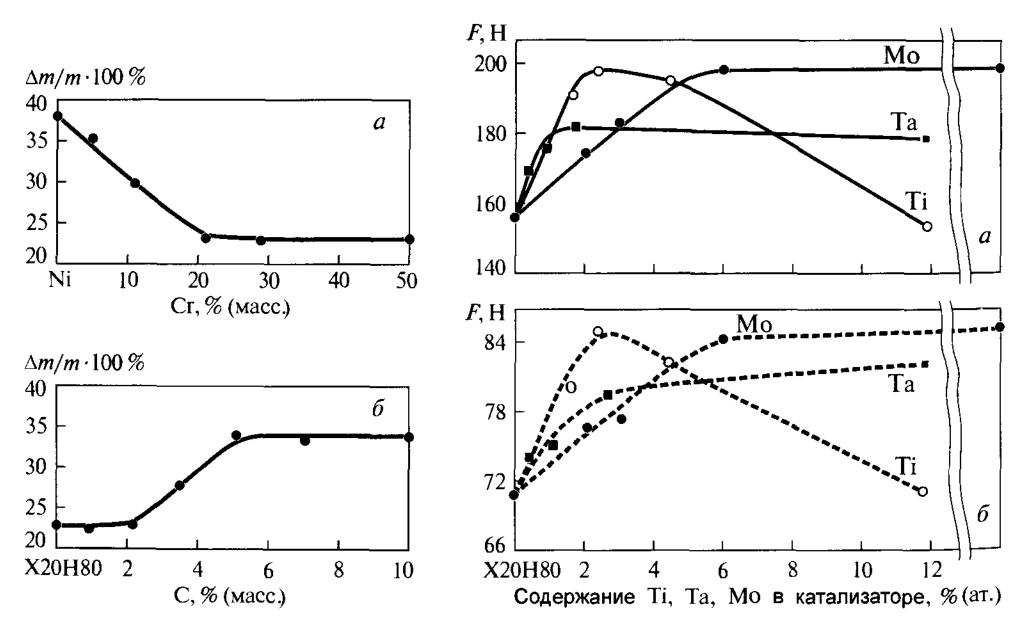


Рис. 6.7. Влияние содержания Cr (*а*) и C (*б*) в сплаве–катализаторе на потерю массы АРК4 250/200 при нагреве на воздухе до 1370 K

Рис. 6.8. Влияние содержания Mo, Ti, Ta в катализаторе на основе сплава Х20Н80 на прочность поликристаллического алмаза АРК4:
а – 630/500; *б* – 400/315

провождается плавным упрочнением. Примером может служить раствор углерода в никеле. Н. Мотт и Ф. Набарро пришли к выводу, что упрочнение твердого раствора можно объяснить внутренними напряжениями, вызванными внедрением атомов растворенных элементов в упругую матрицу. Согласно их модели, предел текучести для разбавленного твердого раствора зависит от разницы между параметрами решетки чистой матрицы и растворенного элемента. Введение центров искажения решетки отражается на существующих между атомами силовых полях, при этом атомы растворителя и растворенного элемента смещаются от средних положений в решетке, в результате чего образуются постоянные линейные статические искажения.

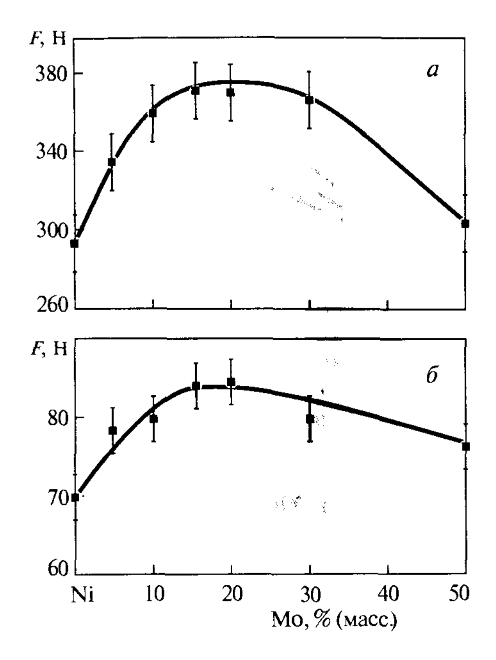


Рис. 6.9. Влияние содержания Mo в катализаторе на основе Ni на прочность поликристаллического алмаза АРК4:
а – 800/630; *б* – 400/315

В работах Л. Я. Козлова на основании большого экспериментального материала по влиянию легирующих элементов на период решетки и прочностные свойства никелевой матрицы была установлена зависимость между периодом решетки сложного раствора на основе никеля и его прочностью, причем эта зависимость носит линейный характер и хорошо аппроксимируется уравнением вида

$$\varepsilon = p + sa,$$

где ε – удельная прочность γ-раствора, a – период решетки, p и s – коэффициенты.

Таким образом, упрочнение твердого раствора определяется, в основном, изменением геометрического параметра кристаллической решетки основы сплава и величина прочностных свойств достигает максимальных значений при максимально возможных значениях периода решетки. Изучение влияния Ti, Ta и Mo в сплаве Х20Н80 на период решетки никелевой матрицы проводили в работе [4]. Из результатов по изменению периода решетки, представленных на рис. 6.10, следует, что максимальное упрочнение сплава Х20Н80 происходит при введении тантала до 2 % (ат.),

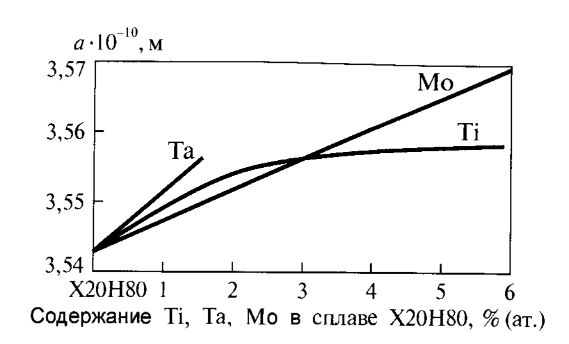


Рис. 6.10. Влияние содержания Ti, Ta и Mo в сплаве Х20Н80 на период решетки твердого раствора на основе Ni [15]

титана – 3...6 % (ат.) и молибдена – 6 % (ат). Указанные концентрации тантала, титана и молибдена соответствуют их предельной растворимости в сплаве Х20Н80.

В настоящей работе было проведено изучение влияния Ti, Ta и Mo в катализаторе на основе никеля на период решетки твердого раствора на основе никеля (γ), присутствующего в поликристалле. Для расчета *a* γ-раствора на основе никеля в качестве эталона использовали алмаз. Период решетки алмаза принимали равным $3{,}567\cdot10^{-10}$ м. Результаты исследования представлены на рис. 6.11. При сопоставлении данных о влиянии Ti, Ta и Mo в сплаве Х20Н80 на период решетки *a* γ-раствора на основе Ni и γ-раствора на основе Ni, присутствующего в поликристалле, видно хорошее их соответствие. Следовательно, можно заключить, что введение Ti, Ta и Mo в сплав Х20Н80 должно приводить к упрочнению металлической связки поликристаллов.

При сравнении данных, представленных на рис. 6.8 и 6.11, видно, что увеличение прочности поликристалла наблюдается при таком содержании легирующего металла, при котором наблюдается увеличение решетки γ-раствора, а, следовательно, и прочности никелевой матрицы. Если содержание легирующего металла в сплаве–катализаторе выше количества, соответствующего его предельной растворимости в сплаве Х20Н80, то увеличения прочности поликристалла не наблюдается, а в случае, если легирующим металлом является титан, то наблюдается снижение его прочности. Введение Ti в количестве, превышающем его растворимость в γ-растворе, приводит к образованию η-фазы (интерметаллида Ni_3Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой), которая выделяется по границам зерен или кристаллизуется в пластинчатой форме. Выделение η-фазы отрицательно влияет на механические свойства сплава. Следовательно, введение Ti более 6...7 % (ат.) в сплав Х20Н80 приводит к выделению η-фазы (растворимость титана в сплав Х20Н80 составляет 2 % (масс.) (2,4 % (ат.)) при 300 К и 6 % (масс.) (7,5 % (ат.)) при 1500 К), снижению механических свойств, и, как следствие, прочности поликристалла.

Далее приведены значения периода решетки твердого раствора на основе никеля в алмазных поликристаллах *a* (10^{-10} м), синтезированных с использованием катализатора системы никель–молибден с различным содержанием Mo, % (масс.):

	0	5	10	15	20	30
a γ-раствора на основе никеля	3,541	3,548	3,555	3,561	3,561	3,561

Сопоставление этих данных с данными прочностных испытаний (см. рис. 6.10) показывает, что значения прочности алмазных поликристаллов хорошо коррелируют со значениями периода решетки металлической фазы поликристаллов: с увеличением периода решетки *a* никелевого твердого раствора прочность алмазного поликристалла возрастает. Легирование никеля молибденом более 15 % нецелесообразно, поскольку не способствует повышению прочности связки и поликристаллов в целом. Избыток молибдена (> 15 %) в процессе синтеза образует высокотемпературные карбиды MoC_{1-x}. Образованием значительного количества охрупчивающих неалмазную составляющую поликристаллов фаз, по-видимому, объясняется снижение прочности «карбонадо» при легировании исходного катализатора молибденом свыше 30 %.

Известно, что одним из самых эффективных методов повышения прочностных свойств никелевых сплавов является легирование их дисперсными частицами. Поэтому целью настоящей работы являлось выяснение возможности получения дисперсноупрочненной связки в поликристаллическом алмазе. Синтез «карбонадо» проводили в условиях, описанных ранее.

В работе использовались УДП порошки, полученные плазмохимическим методом, со следующими характеристиками: Ni, Mo (МИХМ) – средний размер частиц 100 нм, содержание кислорода 3 и 5 %, соответственно; нитрид титана (ИНХП, Черноголовка) – средний размер частиц 70 нм.

Предварительно ультрадисперсные порошки перемешивали в смесителе типа

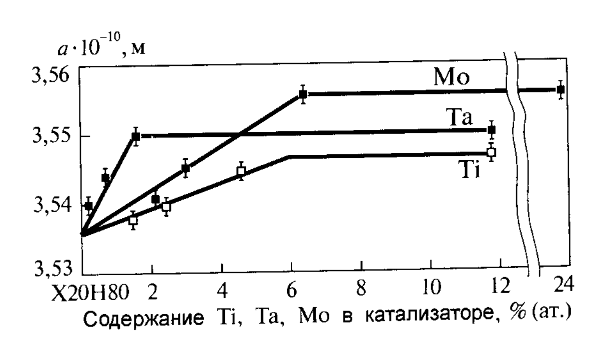


Рис. 6.11. Влияние содержания Ti, Ta и Mo в катализаторе на основе сплава Х20Н80 на период решетки твердого раствора на основе Ni, присутствующего в поликристаллическом алмазе

«пьяная бочка». Для более равномерного распределения компонентов смесь ультрадисперсных порошков обрабатывали ультразвуком высокой частоты (22 кГц) в гексане в течение одной минуты. Далее смеси прессовали при давлении 800 МПа в стержни определенных геометрических размеров.

Полученные прессовки использовали для синтеза поликристаллического алмаза «карбонадо». Однако образования поликристаллов не происходило из-за наличия большого количества газовых примесей в катализаторе, главным образом кислорода, паров воды, водорода, азота, углекислого и угарного газов.

Отжиг прессовок в водороде при температуре 1070 К в течение одного часа приводит к значительному удалению газовых примесей и спеканию ультрадисперсных порошков с увеличением прочности образцов. Реакционная способность прессовок к образованию поликристаллического алмаза полностью восстанавливается и сравнима с реакционной способностью компактного катализатора.

Бо́льшей равномерности распределения упрочняющих дисперсных частиц и уменьшения их размера можно достичь, используя для получения дисперсноупрочненных катализаторов метод внутреннего азотирования. Для этого использовали спеченные образцы состава (Ni–15Mo)–Ti, полученные мундштучным прессованием. Азотирование осуществляли в газостате, в атмосфере азота, при давлении 150 МПа и температуре 1250 К в течение одного часа. В процессе азотирования титан, первоначально находившийся в твердом растворе на основе никеля, взаимодействует с азотом, образуя дисперсные частицы TiN. Молибден при этом, из-за невысокой термодинамической устойчивости нитрида молибдена, остается в γ-твердом растворе, сохраняя упрочненный легированный твердый раствор на основе никеля.

Пористая структура спеченных образцов (пористость ~ 15 %) позволяет легко распространяться азоту в процессе азотирования по всему их объему, в результате чего образуются равномерно распределенные в матрице γ-твердого раствора дисперсные выделения TiN. Для определения периода решетки TiN использовали дифрактографическое отражение от плоскости (220). При этом полученное значение периода решетки ($(4{,}243 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-10}$ м) соответствует стехиометрическому составу TiN. Средний размер частиц дисперсного TiN, определенный рентгеновским методом по уширению дифракционной линии (220), составил 30...40 нм. Метод определения дисперсности частиц в таких дисперсноупрочненных материалах известен в литературе.

Определение количественного содержания TiN в азотированных образцах осуществляли различными способами.

Метод градуировочной кривой. В качестве эталонов служили смеси порошков никеля и ультрадисперсного TiN, близкого к стехиометрическому составу, с периодом решетки $(4{,}240 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-10}$ м и средним размером частиц около 70 нм. Отношение интенсивностей дифракционных линий (220) TiN и никеля анализируемых образцов определяли не менее трех раз для каждого состава.

Результаты количественного рентгенофазового анализа азотированных образцов представлены ниже:

Содержание титана в исходной порошковой смеси, %	2	3	4	6	10
Содержание нитрида титана в азотированных образцах, %	1,6 ± 0,5	2,4 ± 0,6	2,9 ± 0,6	3,9 ± 0,7	6,1 ± 0,8

Содержание азота в азотированных образцах определяли ***методом восстановительного плавления*** с помощью установки фирмы «LECO» ТС-136. Точность определения содержания азота составляет 2 %. Количество TiN рассчитывалось, исходя из стехиометричности его состава, а также в предположении отсутствия растворенного азота в твердом растворе на основе никеля. Последнее предположение не вносит существенной ошибки в расчет, поскольку растворимость азота в твердом никеле менее 0,07 %.

Результаты количественного анализа азотированных образцов методом восстановительного плавления представлены ниже:

Содержание титана в исходной порошковой смеси, %	0,5	1	2	3	4	6	10
Содержание азота в азотированных образцах, %	0,14	0,25	0,42	0,54	0,68	0,99	1,5
Расчетное количество TiN в азотированных образцах, %	0,62	1,1	1,9	2,4	3,0	4,4	6,6

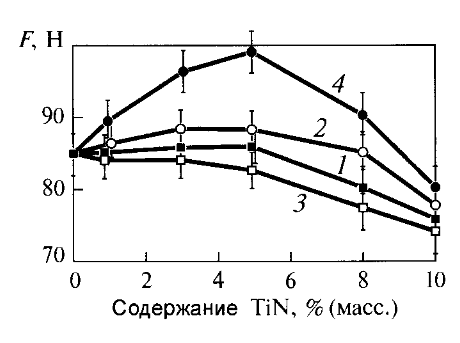
Сравнение данных по двум методам показывает, что два различных метода дают совпадающие в пределах ошибок значения содержания нитрида титана в азотированных катализаторах.

После синтеза поликристаллических алмазов проводили сравнение их прочностных свойств. Поликристаллы дробили, отсеивали фракцию 400/315 и по методике ГОСТ 9206–80 проводили определение прочности на раздавливание на установке ПА-4Э. Для обработки результатов испытаний использовали ***методы математической статистики***. При доверительной вероятности 95 % и числе измерений не менее 100 доверительный ин-

тервал значений прочности не превышал 6Н (относительное доверительное отклонение не более 8 %).

Результаты прочностных испытаний алмазных поликристаллов, полученных с применением дисперсноупрочненных катализаторов, представлены на рис. 6.12 – 6.13. Отметим, что эффект упрочнения алмазных поликристаллов наблюдается, если дисперсная фаза в исходном катализаторе распределена достаточно равномерно. Так, при использовании в качестве катализаторов прессованных порошковых смесей синтезируемые поликристаллы упрочняются лишь в случае дополнительной обработки смеси ультразвуком (см. рис. 6.12, *4*). Если используются крупные порошки Ni и Mo, то добавки как ультрадисперсных, так и крупных порошков TiN незначительно влияют на прочность синтезируемых алмазных поликристаллов. Наибольшее упрочнение поликристаллов «карбонадо» достигается при использовании дисперсноупрочненных катализаторов, полученных методом внутреннего азотирования (рис. 6.13, *2*). В таких катализаторах упрочняющая фаза TiN более дисперсна и равномерно распределена.

Приведенные на рис. 6.12 – 6.13 экспериментальные данные объясняются, по-видимому, влиянием дисперсных частиц на прочность неалмазной составляющей поликристаллов. Упрочнение металлической фазы некогерентными частицами описывается механизмом Орована. При этом количество упрочняющей фазы, как правило, не должно превышать нескольких процентов, а расстояние между частицами фазы и их размер должны различаться на порядок и более. Необходимо отметить, что неравномерность распределения дисперсных частиц существенно снижает степень упрочнения.



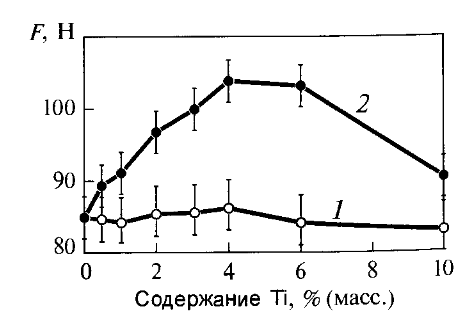


Рис. 6.12. Влияние содержания TiN в катализаторе на прочность АРК4 400/315: *1*, *2* – катализатор (Ni–15Mo)кр. – TiNуд.; *3*, *4* – катализатор (Ni–15Mo)уд. – TiNуд.; *2*, *4* – смеси дополнительно обработаны ультразвуком

Рис. 6.13. Влияние содержания Ti в катализаторе на прочность АРК 400/315: *1* – спеченный катализатор; *2* – азотированный катализатор

Вышеизложенное позволяет объяснить как влияние дисперсности и равномерности распределения упрочняющей фазы в исходном катализаторе на степень упрочнения синтезируемых алмазных поликристаллов, так и экстремальный характер концентрационных прочностных зависимостей. В частности, большое количество дисперсной фазы нарушает оптимальные геометрические параметры для дисперсного упрочнения, а также охрупчивает неалмазную составляющую, что отрицательно сказывается на прочностных свойствах поликристалла.

Результаты этого этапа работы можно обобщить следующим образом:

– Установлена закономерность между механическими свойствами сплава–катализатора и механическими свойствами синтезируемых поликристаллов «карбонадо», состоящая в том, что повышение прочности сплава–катализатора, а следовательно, и связки алмазного поликристалла приводит к повышению прочности поликристалла в целом.

– Указанная закономерность сохраняется при условии сохранения пластических свойств металлической связки. При образовании в процессе синтеза поликристалла значительного количества карбидов, интерметаллидов, охрупчивающих связку, происходит снижение прочности поликристалла. Установленная закономерность позволяет управлять механическими свойствами алмазов типа «карбонадо» через закономерное воздействие на состав поликристаллов.

– Разработан способ получения дисперсноупрочненного катализатора определенной пористости и состава методами порошковой металлургии и внутреннего азотирования для синтеза поликристаллических алмазов.

– Применение катализатора определенной пористости и состава позволяет получать алмазные поликристаллы с повышенными прочностными свойствами за счет дисперсного упрочнения межкристаллитной связки.

6.3. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ АЛМАЗНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИНСТРУМЕНТА

Инструменты из «карбонадо» применяются во многих отраслях промышленности: станкостроении, автомобильном и сельскохозяйственном машиностроении, авиастроении, машиностроении для легкой и пищевой промышленности, для лезвийной обработки цветных металлов, титановых сплавов, выглаживания сырых и закаленных сталей.

Особенности процесса резания лезвийным материалом и выглаживания на основе «карбонадо» определяются физико-механическими свойствами алмаза: низким коэффициентом трения; высокими значениями тепло- и температуропроводности, обеспечивающими сравнительно низкие температуры в зоне резания и позволяющими производить обработку на высоких скоростях резания, достигающих 1000 м/мин; высокой износостойкостью, обеспечивающей размерную стойкость и длительную работу инструмента без переналадок.

Главное влияние на контактные процессы оказывают низкий коэффициент трения алмаза (табл. 6.4) с большинством обрабатываемых материалов и высокая его теплопроводность. Поэтому при обработке цветных металлов в контактных слоях не возникает высокой температуры при реальных режимах резания. Увеличение скорости до 1000м/мин не меняет значения коэффициента трения.

В табл. 6.5 приведены геометрические параметры алмазных резцов и режимы резания при алмазном точении из АСПК. Выглаживатели из АСПК изготавливают со сферической поверхностью алмазной поверхности с размерами радиуса сферы от 0,5 до 4 мм через 0,5 мм.

Главными показателями качества алмазных резцов являются прочность и износостойкость режущей кромки. Исследование прочности режущей кромки резцов с определенными геометрическими параметрами (задний угол 10°; передний угол –2°; главный угол в плане 45°; вспомогательный угол в плане 15°; радиус при вершине 1,0 мм), изготовленных из прочных «карбонадо», проводили методом «ломающей подачи». При точении заготовок алюминиевого сплава САС-1 со скоростью резания 250 м/мин и глубиной 0,2 мм, подачу изменяли от величины, равной 0,07 мм/об,

***Таблица 6.4*. Коэффициент трения сверхтвердых алмазных материалов**

Обрабатываемый материал	Коэффициент трения μ		
	Природный алмаз	Синтетический АСПК	Синтетический АСБ
Медь М1	0,05...0,07	0,10...0,14	0,15...0,22
Латунь Л62	0,05...0,07	0,10...0,13	0,16...0,24
Латунь ЛС59-1	0,05...0,06	0,10...0,12	0,15...0,20
Дюралюминий Д16Т	0,06...0,07	0,10...0,12	0,18...0,25
Магниевый сплав МА-8	0,06...0,08	0,12...0,14	0,17...0,26
Сталь ШХ15	0,08...0,09	0,11...0,12	0,13...0,17
Сталь 20	0,08...0,10	0,14...0,18	0,20...0,30

***Таблица 6.5*. Геометрические параметры резцов из АСПК и применяемые режимы обработки**

Обрабатываемый материал	Геометрические параметры алмазных резцов				Режимы резания при алмазном точении и растачивании резцами		
	передний угол γ, град.	задний угол α, град.	размер фаски l, мм	радиус r, мм	скорость резания v	подача S, мм/об.	глубина резания t, мм
Медь М1	3...5	6...10	0,2...0,4	0,2...4,0	5,0...11,6	0,02...0,1	0,01...1,5
Латунь Л63	0...5	10...12	0,2...0,3	0,2...4,0	5,0...11,6	0,02...0,14	0,01...1,5
Бронза БрАЖ 9-4	3...8	6...10	0,2...0,3	0,2...4,0	5,0...11,6	0,02...0,14	0,01...1,5
Дюралюминий Д16	0...2	10...12	0,2...0,4	0,2...5,0	6,6...13,3	0,02...0,1	0,01...1,5
Алюминиевый сплав АЛ25	0...(−5)	10...12	0,2...0,4	0,2...0,5	3,3...13,3	0,2...0,3	0,01...1,5
Титановый сплав ВТ6	2...(−8)	10...12	10...12	0,2...0,5	1,0...2,5	0,02...0,08	0,01...0,2

Рекомендуется главный φ и вспомогательный φ_1 углы принимать равными 40 град.

увеличивая ступенчато до величины, при которой происходит выкрашивание режущей кромки. Критерий качества алмазных резцов – величина «ломающей подачи» должна быть не менее 0,5 мм/об. Для резцов из качественных АСПК с прочной связкой она составила 0,8...1,0 мм/об, что свидетельствует о высокой прочности материала АСПК. Исследование износостойкости резцов выполняли при точении заготовок твердого сплава ВК-15. Режим резания: скорость резания 15...20 м/мин; подача 0,05...0,07 мм/об; глубина резания 0,2 мм. Продолжительность резания 5 мин, после чего измеряли износ резца по задней грани, являющийся показателем износостойкости. Время резания (5 мин) является достаточным для экспресс-оценки качества резца и отражает полный ресурс стойкости резца. Средний износ резцов из АСПК, изготовленных при давлениях 8,0...9,0 ГПа с прочной связкой, составил 0,11 мм (от 0,05...0,15), что находится на уровне пластин типа «компакс». Полную работоспособность резцов АСПК определяют в соответствии с ТУ 2-037-98–84 при точении алюминиевого сплава АЛ43 ГОСТ 2685–75 при следующих режимах: скорость резания 500 м/мин, продольная подача 0,04 мм/об, глубина резания 0,3 мм. Критерий применимости резца – шероховатость обработанной поверхности должна быть не ниже $R_a \leq 0{,}63$ мкм. Стойкость резца до переточки должна быть не менее 1100 км. Нужно отметить, что после переточки стойкость резца увеличивается при приближении вершины резца к надкатализаторной зоне.

Наиболее значительной потенциальной областью применения разработанных видов поликристаллов является их использование для изготовления волок, в том числе для замены натуральных алмазов. Еще одной потенциальной областью применения разработанных поликристаллов является изготовление проводок с диаметром отверстия 3...8 мм для волочильных проволочных станов и станов по изготовлению металлокорда. Первые успешные испытания разработанных алмазных поликристаллов в волоках были проведены на ВСПКЗ (г. Волгоград). Параллельно испытывали волоки Полтавского завода алмазного инструмента из поликристаллов СВА15Бу и волоки производства ОАО «Алмазинструмент» (г. Рославль) из разработанных алмазных поликристаллов. Сравнительные испытания проходили в одинаковых производственных условиях ВСПКЗ (СПЦ–4) на участке мокрого волочения латунированной проволоки под металлокорд ∅ 0,148 мм. Все волоки были предъявлены в ИФЦ на входной контроль и прошли его положительно по параметрам (диаметр калибрующего отверстия и условия протяжки). Испытание опытных волок проводили в СПЦ–4 при волочении стальной латунированной проволоки под металлокорд на волочильных станах 22/200 со скоростью 400 м/мин. Смазка – трехкомпонентная эмульсия. Волоки снимались по причинам: обрывы на проволоке; разработка волоки по диаметру; задиры на проволоке; сдирание покрытия на проволоке. После проверки контролером ОТК СПЦ–4 снятых волок диаметром не выше 0,152 мм и при условии плавной протяжки заданной проволоки в прямом и обратном направлении, волоки устанавливались повторно. По результатам испытаний установлено, что стойкость полтавских волок на 55 % ниже.

Следующим направлением применения разработанных алмазных поликристаллов является изготовление из них струеформирующих сопел и насадок, которые используются для газо- и жидкостноабразивной резки и обработки различных материалов (металлы, керамика, различные горные породы и пр.). Обработка изделий происходит за счет воздействия абразивных частиц (кварцевый песок), которые с большой скоростью подаются через сопло в газовой или жидкостной струе. С помощью подобных установок возможна резка различных материалов при заготовительных операциях, в особенности там, где огневая резка принципиально не применяется (резка органосодержащих композиционных материалов, например при утилизации военной техники), либо там, где нагрев разрезаемого материала нежелателен из-за возможных изменений в структуре или прочностных характеристиках; очистка внутренних поверхностей трубопроводов различных теплообменных систем от отложений, поскольку возможно использование длинномерных гибких питающих шлангов малого диаметра (катеторов); вероятность использования подобных устройств в двигателях коррекции орбиты в ракетной технике.

До последнего времени в качестве материалов для сопел и насадок использовали минералокерамику, корунд, сапфир или твердые сплавы. Эффективность использования установок с таким оснащением невысока, поскольку ресурс работы таких сопел и насадок низок. Например, стойкость сопла из корунда при давлении гидроструи 25 атм. и при расходе абразива (кварцевый песок) 10 г/мин составляет менее 4 мин. Поэтому до последнего времени подобные установки имели весьма ограниченные области применения.

В настоящее время изготовление сопел и насадок проводится из нового типа алмазного поликристалла с уникальной стойкостью к абразивному износу, с применением технологии лазерной обработки, позволяющей получать изделия необходимой формы без снижения прочностных характеристик алмаза. Качество алмазных поликристаллов и их эксплуатационные характеристики определяются, в основном, следующи-

ми параметрами: твердостью; абразивной способностью; размером поликристалла; размером зерна в структуре поликристалла. Для сплошного контроля качества алмазных поликристаллов применяется специальная методика, позволяющая контролировать степень перехода графит—алмаз в поликристаллах, наличие пор, трещин и крупных металлических включений. Наряду с высоким качеством исходного сырья, эта методика

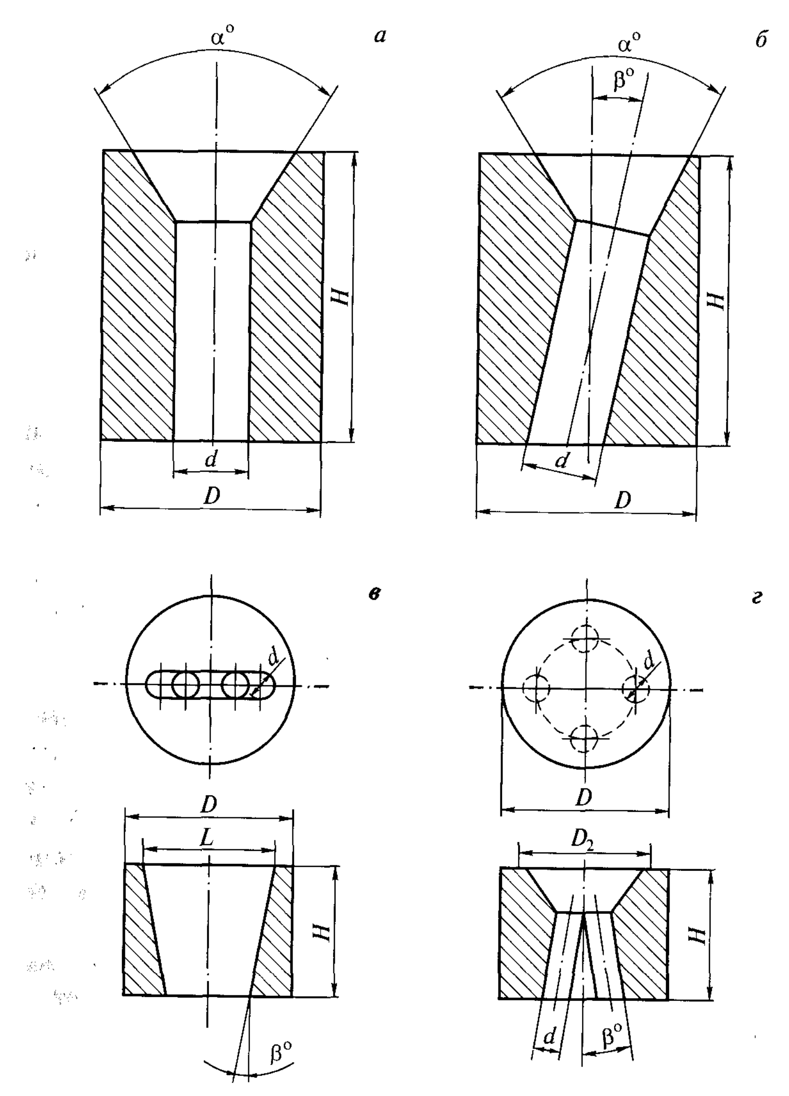


Рис. 6.14. Струеформирующие сопла различных типов:
а — с вертикальным каналом; *б* — с наклонным; *в* — со щелевым; *г* — многоканальные

позволяет получать изделия с гарантированным уровнем эксплуатационных свойств. Номенклатура производимых сопел может быть расширена за счет увеличения чистоты канала сопла посредством применения традиционных и лазерного методов полировки и увеличения диаметра канала при использовании поликристаллов большего размера. Некоторые типы изготавливаемых сопел представлены на рис. 6.14.

В настоящее время алмазные формообразующие сопла и насадки нигде в мире, за исключением МИСиС, не производятся. Соотношение цен с зарубежными аналогами из других материалов позволяет прогнозировать высокую эффективность производства сопел и насадок для импортозамещения и для производства на экспорт. Так сапфировое сопло в корпусе германской фирмы «ESAB» стоит ≈ в 3 раза больше, чем аналогичное сопло нашего производства. При этом стойкость алмазного сопла на порядок выше. Минералокерамическая насадка японской фирмы «Nippon» стоит $220, а себестоимость нашей насадки из сверхтвердого материала — $380, при этом ее стойкость в аналогичных условиях в 12—15 раз выше. Доработка технологии лазерной обработки алмазных поликристаллов, шлифовки и полировки канала, методики неразрушающего контроля качества алмазных поликристаллов позволит удовлетворить зарубежных потребителей по качеству обработки канала и по стабильности эксплуатационных свойств.

Новые особенности в лазерной технологии при изготовлении канала сопел и насадок состоят в компьютерном управлении параметрами лазерного луча и движением трехкоординатного столика с заготовкой. Эта технология позволяет в 2—3 раза сократить машинное время обработки канала, получать сопла со сложной конфигурацией отверстия, улучшить параметры шероховатости внутренней поверхности канала после лазерной обработки до R_z = 2,5—0,63, уменьшить разбег лазерного луча (толщина реза) до 0,1 мм на глубине 3 мм.

Описание конкретных показателей параметров и характеристик объекта разработки

Параметры лазерной обработки сопел: время изготовления канала сопла — не более 7 мин; шероховатость поверхности канала R_z = = 2,5...0,63. Эксплуатационные характеристики сопел: стойкость не менее 4 ч при давлении гидроструи 25 атм. при расходе абразива 10 г/мин.

Результаты этого этапа работы можно обобщить следующим образом:

— Повышение прочностных свойств алмазных поликристаллов приводит не только к существенному повышению эксплуатационных харак-

теристик изготовленных из них инструментов, но и к расширению их номенклатуры.

– Разработка новых и улучшение имеющихся технологических процессов изготовления алмазного инструмента имеют важное значение для повышения конкурентоспособности разработанных алмазных поликристаллов.

6.4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Использование алмазов в наукоемких технологиях

К наукоемким применениям алмазов относятся те направления, которые ориентированы на научно-технический прогресс в области микроэлектроники, оптоэлектроники, сенсоэлектроники, лазерной и радиационной техники, определяющих базовый уровень развития новых технологий XXI века.

Интенсивно развивающиеся современные высокие технологии, такие, как высокоскоростная и высокотемпературная электроника, требуют материалов с предельными оптическими, теплофизическими, механическими, электрическими и радиационными свойствами, которые в совокупности присущи только одному материалу – алмазу. Это делает его незаменимым ключевым компонентом во многих перспективных областях науки и техники, в первую очередь, в средствах связи и обработки информации, а также в приборостроении, медицине и экологии, определяющих промышленный потенциал и технический уровень развитых стран.

В частности, целью внедрения алмаза в электронику (где его преимущества перед другими известными материалами неоспоримы) является перевод электроники с «кремниевой на алмазную тягу» путем создания высокотемпературных, сверхмощных, высокочастотных полупроводниковых приборов с высоким уровнем интеграции алмазных микросхем, в том числе нового поколения оптоэлектронных приборов – быстродействующих коммутаторов, генераторов мощных импульсов, устройств оптической памяти, оптоэлектронных разрядников и т. д. В настоящее время можно выделить следующие приоритетные направления использования алмазов в перспективных наукоемких технологиях:

– ***высокоэффективные теплоотводы*** для интегральных схем, лазерных диодов и других структур микроэлектроники, позволяющие существенно расширить рабочий диапазон температур элементов традиционной электроники на основе кремния, увеличить их мощность, степень интеграции и надежности, а также уменьшить габариты создаваемых приборов и перейти к принципиально новым технологиям электроники, например, к трехмерным модулям, повышающим быстродействие ЭВМ новых поколений. Применение алмазных теплоотводов основано на рекордно высокой теплопроводности алмаза (в 4–5 раз выше меди и других известных материалов);

– ***детекторы и дозиметры рентгеновского и ядерного излучения*** для биологии, медицины и ядерной техники, способные работать на фоне мощного радиационного поля в широком интервале энергий и дозы излучений, что недостижимо для других видов материалов. Применение алмазных детекторов и дозиметров основано на исключительно высокой радиационной стойкости и сверхвысоких счетных характеристиках алмаза;

– ***оптические окна и подложки для полупроводниковой техники.*** В этих алмазных изделиях используется высокая прозрачность малоазотных алмазов в УФ, видимом и ИК диапазонах, а также наивысшие из всех оптических материалов лучевая прочность, теплопроводность и радиационная стойкость, позволяющие использовать алмазы в качестве окон и зеркал для мощных лазеров, приборов ночного видения и др., в том числе для работы в агрессивных средах и радиационных полях, а также в области сверхвысоких давлений. Алмазные наковальни в аппаратах сверхвысокого давления уже в настоящее время позволяют производить эксперименты с различными веществами в мегабарном диапазоне давлений. Сверхвысокотвердые вещества (СТВ), синтезированные на основе фуллеренового сырья, позволяют расширить диапазон исследований и применений СТВ в этих и других областях, в том числе обработки природных алмазов и создания новых классов материалов вообще;

– ***активные элементы УФ-оптоэлектроники и сенсорики.*** Эти алмазные изделия являются наиболее перспективными в коммерческом отношении. Используются в области бытовой и промышленной электроники в виде широкой номенклатуры приборов массового применения.

Во всех подобных устройствах и приборах нужны алмазы с полупроводниковыми свойствами, которые могут быть получены путем дозированного легирования (например бором). Подобные кристаллы не должны быть зональными и секториальными. Одним из ключевых этапов продвижения в этом направлении является снижение концентрации азота в синтетических алмазах, попадающего в решетку алмаза в процессе роста кристалла.

Движущей силой процесса образования алмаза из графита является разность химических потенциалов $\Delta\mu$ графита и алмаза. Для выращивания крупных монокристаллов необходимо, чтобы значение $\Delta\mu$ было небольшим и сохранялось длительное время.

При выращивании крупных монокристаллов основные технические трудности связаны с реализацией методов достоверного контроля и поддержания температуры и давления в реакционной зоне ячейки высокого давления. Дополнительные сложности вызывает то, что параметры P и T меняются в процессе роста алмаза, поскольку фазовый переход Г → А сопровождается уменьшением удельного объема (в 1,5 раза), а также изменением электрофизических свойств шихты.

Метод температурного градиента позволяет создать условия для стабильного роста монокристаллов алмаза на специально введенной затравке. В реакционной зоне ячейки высокого давления преднамеренно создается температурный градиент. Источник углерода (алмаз или графит) помещается в область с более высокой температурой, а затравочные кристаллы алмаза – с более низкой. Источник углерода, находящийся при более высокой температуре, растворяется в расплаве металла, а углерод диффундирует через расплав и кристаллизуется на затравочных кристаллах алмаза при более низкой температуре. В начальный период синтеза возможно частичное растворение затравочного кристалла.

Повышение эффективности процесса выращивания алмаза на затравке методом температурного градиента является важной практической задачей. Ее решение может быть осуществлено посредством оптимизации параметров реакционной ячейки и созданием условий для получения кристаллов с заданными свойствами. Для этого необходимо: осуществить подбор материалов и состав шихты контейнера; выбрать материалы запорных прокладок; провести изучение влияния пористости контейнера на генерацию давления в реакционном объеме; изучить газовыделение из элементов сборки и возможность последующей защиты от адсорбции азота; изучить методы очистки металлов (сплавов)-катализаторов от азота.

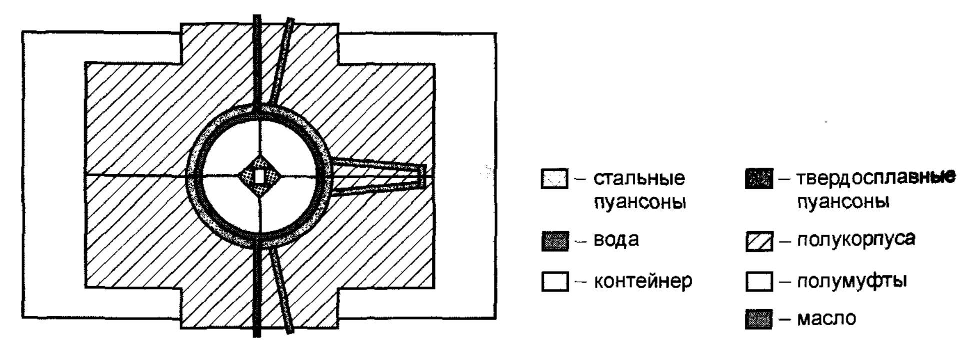


Рис. 6.15. Схема установки «Разрезная сфера 300»



Рис. 6.16. Схема сборки контейнера высокого давления

Работы проводились на многопуансонном аппарате «разрезная сфера 300». Принципиальная схема установки представлена на рис. 6.15. Твердосплавные пуансоны ABD передают давление на контейнер (рис. 6.16), в котором происходит процесс выращивания монокристаллов алмаза.

Контейнер помещается в установку, после чего создаются рабочие давление и температура.

При такой компоновке источник углерода находился при более высокой температуре, чем затравка. Температурный градиент создавался за счет различной толщины верхней и нижней теплоизолирующих прокладок. Параметры процесса выбирались с учетом того, чтобы графит марки МГ-ОСЧ, используемый в качестве источника углерода, перешел в алмаз, и рост затравочного кристалла осуществлялся за счет перекристаллизации алмаза. Источник углерода, металл (сплав)-катализатор и затравочный кристалл изолировались от остальных элементов сборки втулкой и таблетками из CsCl. Затравка механически закреплялась на подложке из CsCl и закрывалась платиновой фольгой. Платина необходима для предотвращения растворения затравки на начальном этапе синтеза.

Оптимизация состава материала контейнера для длительного выращивания монокристаллов алмаза на затравке методом температурного градиента

В аппаратах высокого давления (АВД) контейнеры используют для передачи давления от твердосплавных пуансонов к реакционной зоне камеры высокого давления (КВД), для электроизоляции реакционной зоны от нетокоподводящих пуансонов, для теплоизоляции пуансонов от горячей зоны.

К материалам контейнеров предъявляются следующие требования: низкое сопротивление сдвигу, т. е. способность хорошо передавать давление с рабочей поверхности пуансонов к реакционной зоне; малая сжимаемость; низкая теплопроводность; низкая электропроводность; отсутствие фазовых превращений в условиях длительных выдержек при высоких давлениях и температурах; высокая температура плавления (>1600 °C), которая не должна уменьшать с ростом давления; химическая инертность по отношению к материалам реакционной зоны; высокая химическая чистота.

Задача данного этапа работы заключается в разработке технологии по изготовлению контейнеров, пригодных для длительных экспериментов (несколько суток) по выращиванию крупных монокристаллов алмаза. Для решения данной проблемы необходимо: подобрать оптимальный материал с учетом вышеперечисленных требований; изучить влияние механических свойств и плотности контейнера на процесс передачи давления от пуансонов к реакционной зоне. Дополнительное требование — это универсальность материала и технологии изготовления контейнера для использования его в любых типах АВД (наковальня с лункой, белт и многопуансонные аппараты).

Среди используемых для изготовления контейнеров материалов наиболее широкое распространение при синтезе алмазных порошков получили природные минералы пирофиллит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ и литографский камень $CaCO_3$ (~95 %) + $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (~5 %). Значительно реже используют такие материалы, как тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, хлористое серебро AgCl, нитрид бора BN и ряд других.

Хлористое серебро обладает очень малым коэффициентом внутреннего трения (0,03 при $2{,}5 \cdot 10^9$ Па). Поэтому при его использовании имеет место равномерное (практически гидростатическое) распределение напряжений в твердом теле при сжатии. Однако термостойкость его невысока ($T_{пл}$ = 456 °C при атмосферном давлении). С ростом давления температура плавления AgCl возрастает [6], но не достаточно для использования его в качестве материала для контейнеров (рис. 6.17).

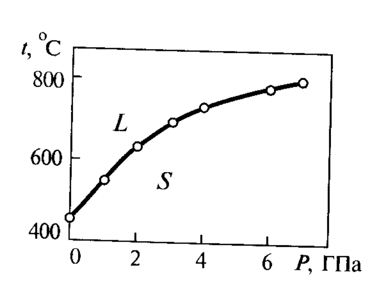


Рис. 6.17. P, T — диаграмма плавления AgCl

Пирофиллит и литографский камень имеют коэффициент внутреннего трения 0,25 при $P = 2{,}5 \cdot 10^9$ Па и хуже передают давление. Установлено, что образование градиента напряжений в пирофиллите приводит к изменению соотношения между нагрузкой на пуансон и давлением в камере ~ на 40 % при изменении положения образца. Термостойкость пирофиллита достигает 1800 K при атмосферном давлении.

Контейнер из литографского камня уменьшает свой объем на 2 % за 1 минуту синтеза и на 4,5 % за 50 минут. Поэтому использование этих материалов при длительном синтезе проблематично, поскольку в условиях высоких давлений и температур они испытывают фазовые переходы кальцит → аргонит и пирофиллит → коэсит + кианит. Поэтому наиболее подходящими материалами для контейнеров являются тугоплавкие оксиды из группы MgO, Al_2O_3, SiO_2, CaO, TiO_2, Y_2O_3 и ZrO_2.

В качестве материала для контейнеров из всех рассмотренных вариантов нами выбран оксид циркония ZrO_2. Этот материал обладает необходимым для реализации поставленных целей уровнем свойств. Ниже приведены некоторые физические свойства ZrO_2 и ряда других оксидов, подтверждающие наш выбор. В таблице 6.6 представлены данные по параметрам кристаллической структуры ряда оксидов.

Температуры плавления, температуры и теплоты фазовых переходов представлены в табл. 6.7.

Очень важно, что ZrO_2 обладает минимальной теплопроводностью в рабочем диапазоне температур среди рассмотренных оксидов (табл. 6.7)

Оксид циркония обладает высокими прочностными характеристиками во всем диапазоне температур (табл. 6.8).

Оксид циркония является весьма стойким химическим соединением. С Mo, W и Zr в инертной атмосфере и вакууме не взаимодействует до 2073 K. С Nb слабое взаимодействие начинается с 1673 K. ZrO_2 не взаимодействует с Ni до 2073 K. Взаимодействие с MgO начинается с 2173 K, с Al_2O_3 — с 1973 K. В контакте с графитом восстановление начинается с 1873 K.

ZrO_2 плохо смачивается Ni и Fe (краевой угол смачивания θ — 110...130°) при 1500 и 1550 °C соответственно.

Для стабилизации б-модификации ZrO_2 использовали Y_2O_3, поскольку по свойствам оксиды циркония и иттрия наиболее близки. Экспериментально определено, что добавки стабилизатора должны составлять от 5 до 15 %.

Контейнеры изготавливали методами порошковой металлургии. Проводили следующие стадии обработки: размол и смешивание компонентов, формование, отгонка пластификатора, спекание. Окончательные размеры контейнера получали механической обработкой методом алмазного

Таблица 6.6. **Кристаллическая структура**

Атомный №	Химическая формула	Сингония	Тип структуры	Параметры решетки				Плотность, ρ, г/см^3	Температурный интервал
				а, нм	в, нм	с, нм	β, град		
20	CaO	кубическая	NaCl	0,4811	–	–	–	3,4	–
39	Y_2O_3	кубическая	Mn_2O_3	1,061	–	–	–	5,03	–
40	ZrO_2	моноклинная	–	0,517	0,523	0,534	99°14′	5,83	<1175
40	ZrO_2	тетра-гональная	HgI_2	0,364 (1250 °С)	–	0,527	–	6,03	1175...2350
40	ZrO_2	кубическая	сфалерит	0,525 (2330 °С)	–	–	–	5,64	2350...2700

Таблица 6.7. **Температуры плавления, температуры и теплоты фазовых переходов и коэффициент теплопроводности**

Атомный №	Оксид	$T_{пл}$, °С	Полиморфный переход, °С	Температура полиморфного перехода	Теплота полиморфного перехода, $\Delta H \cdot 10^{-6}$ Дж/кмоль	λ, Вт/(м · град)	*T*, К	Мольная теплоемкость C_p^{298}, Дж/(кмоль · град)
12	MgO	2800	–	–	–	40 8 6	373 873 1273	37820
13	Al_2O_3	2320	→ корунд	1000...1200	–	30 9 6 5	373 873 1273 1673	79101
20	CaO	2627	–	–	–	15 8 7	373 873 1273	50447
22	TiO_2	1870	анатаз → рутил	605	1,256	6 4 3	373 673 1273	55391
39	Y_2O_3	2430	α → β	2300	–	–	–	–
40	ZrO_2	2700	бадделеит → β β → γ	1175 2350	5,945 –	1,9 2,0 2,3 2,4	373 873 1273 1673	56103

Таблица 6.8. **Механические свойства стабилизированного ZrO_2**

T, К	Модуль упругости, ГН/м^2	$\sigma_{раст}$, МН/м^2	$\sigma_{сж}$, МН/м^2	$\sigma_{изг}$, МН/м^2	Микротвердость, МН/м^2	Нагрузка, $P\cdot10^{-5}$, Н
293*	168,68	173,2	2058	200	–	–
473	135,34	125,2	–	–	9807	49035
673	132,39	121,0	–	–	4903	49035
873	115,72	120,7	1568	–	3922	49035
1073	114,74	109,7	–	–	2942	49035
1273	113,76	101,5	1176	6,9	–	–
1473	106,89	83,0	784	–	–	–

*Модуль сдвига – 60,8 Гн/м^2; коэффициент Пуассона – 0,29

шлифования. Было экспериментально исследовано влияние пористости контейнера на способность передавать давление в реакционную зону. Эксперименты проводили на многопуансонной установке «сфера 300». Схема сборки контейнера представлена на рисунке 6.18.

В качестве реперных точек использовали значения давлений фазовых переходов в висмуте (Bi_{I-II} – 2,55 ГПа; Bi_{II-III} – 2,69 ГПа) и селениде свинца (4,2 ГПа) [6]. Набор давления проводился поэтапно, с интервалом в 50...100 кгс/см^2. На каждом этапе осуществлялась выдержка, время которой зависит от скорости релаксационных процессов в ячейке.

Зависимости изменения электросопротивления в измерительной ячейке от времени при постоянном давлении представлены на рис. 6.19. Из этих данных видно, через какой интервал времени в реакционном объеме, достигается давление, соответствующее заданному: ряд 1 – 200 кгс/см^2, ряд 2 – 300 кгс/см^2, ряд 3 – кгс/см^2.

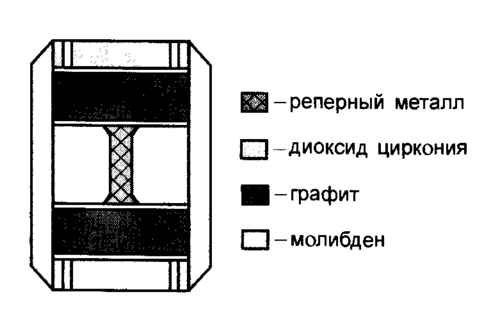


Рис. 6.18. Схема сборки контейнера для градуировки по давлению

По итоговым значениям сопротивления построена кривая зависимости электросопротивления от давления. Градуировочный график представлен на рис. 6.20 в координатах: манометрическое давление в гидравлической системе установки $P_{маном}$ – давление в реакционной зоне КВД (P).

Пористость контейнеров зависит от температуры спекания, марки исходного оксида, технологических па-

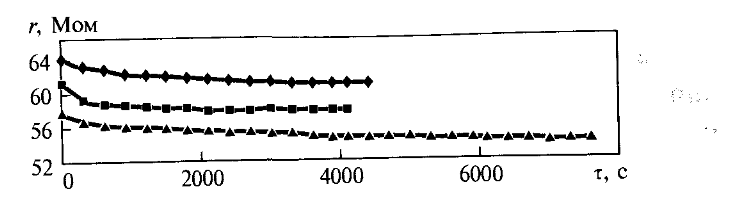


Рис. 6.19. Зависимость электросопротивления r ячейки от времени при постоянном давлении:
♦ – Ряд 1; ▪ – Ряд 2; ▲ – Ряд 3

раметров процесса, а также может варьироваться некоторыми другими методами.

При большой пористости контейнера (35...40 %) в эксперименте регистрировали только фазовые переходы Bi_{I-II} – 2,55 ГПа и Bi_{II-III} – 2,69 ГПа. Предельное рабочее давление в гидравлической системе в этой серии экспериментов составляло 1600 атм, но при этом давления фазового перехода в PbSe в контейнере достигнуто не было. По-видимому, весь рабочий ход твердосплавных пуансонов был выбран на уплотнение контейнера.

При пористости контейнера 20...25 % давление 4,2 ГПа в реакционной зоне достигнуто при 1250 атм в гидросистеме. Контейнер хорошо передавал давление и образовывал равномерный запорный слой между пуансонами.

Контейнеры с минимальной пористостью 1...5 % очень хорошо передают давление (4,2 ГПа при 770 атм в гидросистеме). Однако эксплуатировать такие контейнеры нерационально, поскольку при нагружении часто происходят «выстрелы» (самопроизвольный выброс материала контейнера между пуансонами). Надежного запирания камеры не происходит, т. к. материал контейнера не течет и не образует равномерного запорного слоя между пуансонами. Прокладки загружаются неравномерно, что является дополнительной причиной «выстрелов». При использовании такого контейнера твердосплавные пуансоны преждевременно выходят из строя, т. к. на пуансонах возникают локальные напряжения из-за соприкосновения с контейнером только в отдельных местах, а также из-за «выс-

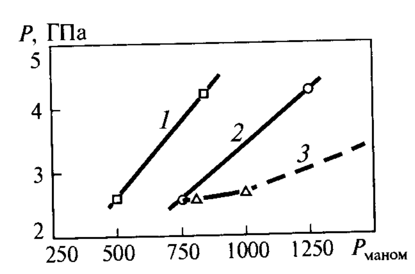


Рис. 6.20. Влияние пористости контейнера на способность передавать давление в реакционную зону: *1* – 1...5 %; *2* – 20...25 %; *3* – 35...40 %

трелов».

Прочностные испытания контрольных образцов с пористостью 1...5 %, изготовленных аналогично соответствующей партии контейнеров, показали, что при испытании на сжатие на кривой нагрузка–деформация полностью отсутствует площадка текучести, т. е. материал разрушается хрупко.

Результаты этого этапа работы можно обобщить следующим образом:

– Определенная пористость и деформируемость контейнера необходимы для равномерного заполнения всей полости между пуансонами, равномерного нагружения пуансонов и образования оптимального запорного слоя. Поэтому наиболее перспективными из рассмотренных контейнеров являются контейнеры, изготовленные из ZrO_2 с пористостью 20...25 %.

– Подобранный материал и технология изготовления контейнеров позволяют стабильно получать монокристаллы алмаза весом до 1,5 карата при 3-х суточных экспериментах, на установке «разрезная сфера 300».

– Необходимо продолжить работу по совершенствованию состава материала для изготовления контейнера, поскольку одним из недостатков данного состава является то, что с ростом температуры электропроводность оксида циркония возрастает. Это явление отрицательно сказывается на теплоэлектрофизических свойствах контейнера.

Разработка композиционных запирающих прокладок аппаратов высокого давления для проведения длительных выдержек

В различных типах аппаратов высокого давления (АВД) функции запирающих прокладок различаются. В общем случае, прокладки предназначены для обеспечения процесса нагружения контейнера с минимальным вытеканием его материала в зазор между твердосплавными пуансонами и без самопроизвольных выбросов материала контейнера («выстрелов»), особенно в процессе нагружения, а также для электроизоляции пуансонов между собой. На камерах типа «наковальня с лункой» наиболее широкое распространение в качестве материала прокладок при синтезе алмазных порошков получили картон и различные пластики (например, ПВХ-поливинилхлорид). В этом случае запирающая прокладка поддерживает материал контейнера на первом этапе сжатия и способствует формированию запорного слоя из материала контейнера при наборе давления. С уменьшением величины зазора между пуансонами пластическое течение литографского камня замедляется, вследствие увеличения сил трения и вязкости его под давлением. Камера запирается, и под воздействием усилия пресса в ней происходит генерация давления. В многопуансонных аппаратах и АВД типа «белт» требования к прокладкам значительно отличаются. В оптимальном варианте, принцип генерации давления в таких АВД сочетает в себе упругие деформации контейнера и сжатие прокладок. При этом материал контейнера должен в минимальном количестве попадать в зазор между твердосплавными пуансонами. В процессе всего нагружения камеры прокладки должны деформироваться. В противном случае любое увеличение нагрузки пресса будет создавать давление только в прокладках, а не в контейнере. Дополнительным положительным моментом является то, что в процессе сжатия прокладки поддерживают боковые поверхности твердосплавных пуансонов, т. к. твердый сплав плохо работает на растяжение.

Выбор материалов для изготовления прокладок, способных надежно запирать контейнер в течение необходимого времени, является целью данного этапа работы.

Начальные размеры контейнера зависят от ряда факторов и оптимальная величина их подбирается экспериментально. Чем больше начальные размеры контейнера, тем больше должна быть толщина прокладок и, следовательно, тем более широкий интервал давлений охватывается во время опыта, вследствие увеличения хода пуансонов. Однако при этом уменьшается эффективность работы всего аппарата, выражаемая отношением давления в контейнере к усилию пресса.

Общие требования, предъявляемые к материалам для прокладок:

1 – высокий коэффициент трения скольжения о пуансоны;

2 – хорошая деформируемость в процессе сжатия пуансонов для обеспечения уменьшения зазора между пуансонами;

3 – высокий коэффициент внутреннего трения для предотвращения прорыва материала контейнера в зазор между пуансонами в процессе синтеза («выстрел»);

4 – термостойкость до 200 °C;

5 – отсутствие фазовых превращений в условиях длительных выдержек при высоких давлениях и температурах;

6 – хорошие электроизоляционные свойства;

7 – для удобства изготовления прокладок материал должен выпускаться в виде листов необходимой толщины;

8 – стойкость к действию охлаждающей жидкости (воды).

Пункты 2 и 3 в требованиях к материалам прокладок взаимоисключают друг друга, поэтому для аппаратов типа «белт» и многопуансонных необходимо использовать многослойные композиционные прокладки. Часть композиционной прокладки должна быть легко деформируемой, а часть — труднодеформируемой. В начальный период нагружения установки до момента соприкосновения твердосплавных пуансонов с контейнером, а также в процессе «выбирания» пористости контейнера прокладки должны легко деформироваться. В дальнейшем прокладки должны слабо деформироваться и препятствовать вытеканию материала контейнера в зазоры между пуансонами. Важную роль для предотвращения «выстрелов» играет величина силы трения материала прокладок по твердому сплаву и друг по другу. Далее представлены соответствующие значения коэффициентов трения покоя $K_{тр}$ для различных пар материалов:

	$K_{тр}$
Сталь — по твердому сплаву	0,64...0,74
Пластик — по стали	0,26...0,36
Чугун — по стали	0,28...0,38

С ростом нагрузки и началом деформации $K_{тр}$ возрастает из-за проникновения менее твердого материала в шероховатости поверхности более твердого.

В табл. 6.9 приведены свойства наиболее подходящих электроизоляционных материалов.

Из всех возможных вариантов материалов для запирающих прокладок по комплексу электрофизических, прочностных свойств и термостойкости наиболее подходящими оказались армированные термостойкие пластики, среди которых были отобраны паронит и стеклотекстолит. Эти материалы являются композитами, состоящими из волокнистого наполнителя и органической матрицы. В пароните наполнителем являются волокна асбеста, а матрица изготовлена на основе синтетических каучуков. Стеклотекстолит состоит из полимеризованной эпоксидной смолы, армированной стекловолокнистой тканью.

Таблица 6.9. Физико-механические и электротехнические свойства материалов для электроизоляционного слоя прокладок

Показатель	Материалы			
	гетинакс	текстолит	стекло-текстолит	паронит
Плотность, г/см^3	1,35...1,45	1,3...1,4	1,6...1,9	1,2...2
Предел прочности при растяжении, кг/см^2	800	850	1750	200
Термостойкость по Мартенсу, $^{\circ}$С	160	120	185	>200
Водопоглощение, %, не более	—	1,4	—	0,5
Удельное объемное сопротивление в исходном состоянии (толщиной до 2 мм), Ом/см	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{13}$	$8,4 \cdot 10^{12}$
То же после обработки во влажной камере	$1 \cdot 10^{8}$	$1 \cdot 10^{8}$	$1 \cdot 10^{12}$	—

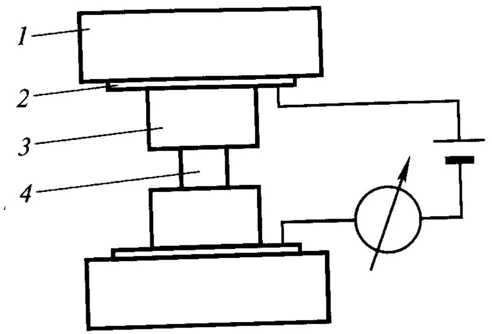


Рис. 6.21. Установка для испытания образцов:
1 — плиты разрывной машины; *2* — фольгированный гетинакс; *3* — твердосплавные пуансоны; *4* — исследуемый образец

Среди вариантов металлической части прокладок остановились на сталях, поскольку они выпускаются в виде листов любой толщины и с различными прочностными характеристиками. Для предварительного эксперимента выбрали сталь 08 кп, как одну из наиболее пластичных, и сталь 65Г, как одну из наиболее твердых.

Для экспериментальной проверки нашего выбора проводили испытания модельных образцов на разрывной машине РМУ-05-1 с реверсом (ГОСТ 7855—84). Образцы представляли собой двухслойные цилиндры ∅ 10 мм (максимальное усилие сжатия 127 Н/мм^2) и ∅ 6мм (максимальное усилие сжатия 354 Н/мм^2). В процессе сжатия контролировали электросопротивление образца. Схема установки представлена на рис. 6.21. Результаты испытания образцов ∅ 10 мм представлены ниже:

	Усилие, при котором происходило короткое замыкание, Н/мм^2
0,8кп — паронит	99
0,8кп — текстолит	84
0,8кп — стеклотекстолит	102
65Г — паронит	замыкания не было
65Г — текстолит	126
65Г — стеклотекстолит	замыкания не было

30 — 6928

Для того, чтобы определить величину нагрузки, при которой происходит замыкание в композициях 65Г – паронит и 65Г – стеклотекстолит, в аналогичных условиях испытывали образцы ∅ 6 мм. Результаты представлены ниже:

	Усилие, при котором происходило короткое замыкание, Н/мм^2
65Г – паронит	163
65Г – стеклотекстолит	174

Кривые нагружения для последних двух композиций представлены на рис. 6.22.

Из рисунка видно, что стеклотекстолит деформируется с резким падением давления практически до нуля, тогда как при использовании паронита такого эффекта не наблюдается.

На основании анализа кривых нагружения использование пары сталь 65Г – паронит предпочтительнее. Но использование пары сталь 65Г – стеклотекстолит позволяет надежно запереть контейнер, по-видимому, за счет высокой прочности на растяжение стеклотекстолита, и поддерживать давление синтеза в течение пяти суток.

В качестве материала для прокладок на установке «разрезная сфера 300» из всех рассмотренных вариантов нами выбрана композиция сталь – стеклотекстолит, которая в процессе эксплуатации в основном удовлетворяет предъявленным требованиям. В процессе нагружения камеры зона вытекания материала контейнера между твердосплавными пуансонами не превышала 2 мм. Удается стабильно проводить процесс роста монокристаллов алмаза длительностью до пяти суток.

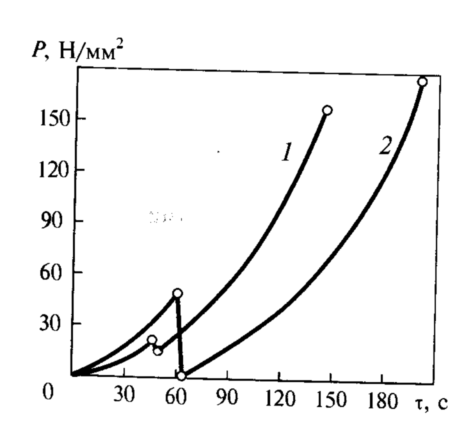


Рис. 6.22. Кривые нагружения композиций:
1 – 65Г – паронит; *2* – 65Г – стеклотекстолит

Запирающие прокладки, используемые при выращивании алмазных монокристаллов, изготовлялись следующим образом. Металлическая составляющая вырубалась из листа, затем шлифовалась до конечных размеров. Пластиковая составляющая также вырубалась из листа. Далее полученные составляющие склеивались в пакет (рис. 6.23).

Работа по совершенствованию состава материала для изготовления про-

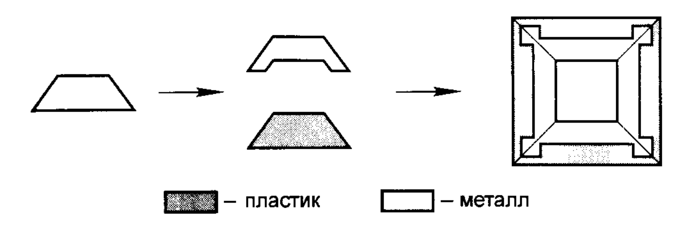


Рис. 6.23. Схема сборки запирающих прокладок

кладок и их формы продолжается. В частности, ведутся эксперименты по уменьшению площади стальной части прокладок для снижения доли усилия пресса, которая тратится на деформацию прокладок.

Результаты этого этапа работы можно обобщить следующим образом:

– Разработанная методика испытаний позволяет по комплексу необходимых свойств подобрать материалы для изготовления композиционных запирающих прокладок.

– Подобрана пара сталь 65Г – стеклотекстолит, позволяющая надежно запирать контейнер и сохранять электроизоляционные свойства прокладок в рабочем диапазоне температур.

Исследование газовыделения из графита марки МГ – ОСЧ, используемого в качестве источника углерода при выращивании монокристаллов алмаза на затравке

Одним из основных поставщиков примесного азота в кристаллы алмаза является графит, используемый в качестве источника углерода. Газы в пористом материале могут находиться в различных формах. Во-первых, это газ, захваченный крупными порами и беспрепятственно сообщающийся с внешней средой. При проведении вакуумной откачки материала поры быстро опустошаются, а после контакта с газовой средой быстро вновь заполняются. Между газом в порах и в окружающей среде происходит беспрепятственный диффузионный обмен. Во-вторых, как это наблюдается на керамике ZrO_2 – Y_2O_3, газ накапливается в порах, соединенных между собой тонкими капиллярами. Газообмен с внешней средой в этом случае оказывается весьма замедленным из-за диффузии газов через паутину капилляров, пронизывающих материал. Для такого материала возможна замена газовой среды нежелательного химического состава средой иного состава. В-третьих, газ может находиться в пористом сорбенте в хемосорбированном состоянии.

Если удельная поверхность сорбента велика, то количества сорбированного газа также могут быть значительными.

Целью данной работы было изучение газовыделения из графита. Образцы представляли собой прямоугольные пластины, вырезанные из заготовки графита марки МГ – ОСЧ.

Многочисленные исследования показали [8], что атомно-чистая поверхность графита проявляет исключительно высокую хемосорбционную активность. В частности, на графике наблюдается химическая адсорбция кислорода с теплотой ~ 460 кДж/моль и величиной ~ 0,5...0,7 моль/м^2. Адсорбция кислорода на графите практически необратима и, очевидно, является активированной. На последнее указывает тот факт, что формирование пленки химически адсорбированного кислорода на графите при комнатной температуре и давлениях кислорода порядка 10^2 Па происходит в течение весьма длительного времени (до нескольких часов).

На поверхности графита также наблюдается химическая адсорбция водорода, которая при комнатных температурах практически необратима и составляет величину ~ 0,05 моль/м^2.

При соприкосновении атомно-чистой поверхности графита с парами воды происходит ее гидратация с образованием комплексов типа С—ОН и С—Н и начальной теплотой ~ 167 кДж/моль. Данных о наличии химической адсорбции азота на поверхности графита нет. Возможно, как и в случае с окисью углерода, азот не образует достаточно прочных связей с поверхностью графита.

Интересно отметить, что на графите наблюдается весьма характерный вид сорбции кислорода, при котором происходит внедрение атомов в межплоскостные промежутки решетки. В этом случае наблюдается набухание графита.

Захват воздуха крупными порами графита (а следовательно, и азота) неизбежен. В зависимости от того, каков временной режим герметизации внутренней полости рабочей ячейки, воздух может быть либо вытеснен при приложении давления, либо сконцентрирован внутри ячейки. Газ, сорбированный графитом в других формах, по-видимому, будет накапливаться внутри ячейки.

Определенную информацию о формах существования сорбированных газов в графите дают результаты измерений величины сорбции этим материалом, а также данные по кинетике десорбции газов из него при вакуумной дегазации. Данные о суммарном газосодержании в графите исследуемой марки для состояния поставки (исходное состояние) приведены в табл. 6.10.

Таблица 6.10. **Количество газа, выделившегося из образца при его последовательных изотермических отжигах, проводимых в порядке возрастания температуры**

№	Q_1, см^3 (н.у.) при температуре, °С						Суммарное количество выделившегося воздуха Q_2, см^3 (н. у.)
	200	300	400	500	600	700	
1	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$
2	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$7,44 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-3}$

Масса образцов: m_1 = 0,4240 г; m_2 = 0,4103 г.; концентрация газов в образце для исходного состояния 0,010 см^3 (н. у.)/г

Кинетика газовыделения, в зависимости от механизма процесса, может подчиняться кинетическим законам различного порядка. В частности, если адсорбция молекул не сопровождается диссоциацией, то процесс их десорбции с однородной поверхности обычно согласуется с кинетическим уравнением первого порядка. Первый порядок следует также ожидать при газовыделении из пористого сорбента, если лимитирующей стадией процесса является диффузия газа через систему капилляров в нем. При диссоциативной адсорбции двухатомных газов десорбция обычно протекает согласно кинетическому закону второго порядка. В случае кислорода первый порядок при десорбции может иметь место, если химическая адсорбция осуществляется в виде частиц O_2^-, а второй порядок — если кислород адсорбируется в виде атомов О или ионов O^-.

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что газовыделение из образцов графита, взятых в исходном состоянии (состоянии поставки), не может быть описано каким-либо из этих простых кинетических законов. В противоположность этому, для керамики газовыделения согласуются с законом первого порядка. Этот факт при малой энергии активации процесса дегазации, соизмеримой по величине с теплотой физической адсорбции исследованных газов, позволил утверждать, что лимитирующей стадией процесса дегазации керамики является диффузия газа через систему капилляров. В то же время, анализ данных по кинетике изотермического газовыделения из графита показал, что этот процесс протекает в хорошем согласии с механизмом, основанном на предположении об энергетической неоднородности адсорбированных центров. Рассмотрим данные по кинетике газовыделения

на основе этого механизма. В табл. 6.11 приведены количества газа, выделяющегося при изотермическом отжиге образца в зависимости от времени дегазации. Эти же данные, отнесенные к массе образца, можно рассматривать также как изменение удельной сорбции образцом в зависимости от времени.

Для установления, насколько устранимо загрязнение графита газами путем его вакуумного высокотемпературного отжига, были проведены опыты, в которых образцы графита после длительного вакуумного отжига подвергались обработке в атмосфере очищенного азота приблизительно сутки при комнатной температуре. В дальнейшем проводилась откачка системы вместе с образцом, в результате чего достигался вакуум не ниже $3 \cdot 10^{-4}$ Па. Затем образец подвергался последовательным вакуумным отжигам и определялось количество газа, выделившегося из образца в течение каждого такого отжига. Результаты этих измерений приведены в табл. 6.12.

Таблица 6.11. **Зависимость количества газа, выделившегося из образца, от времени дегазации при изотермических условиях. (Время отсчитывается от максимума на кривой газовыделения)**

Время отжига τ, с	Количество выделившегося газа, см³ (н.у.)			Убыль концентрации газа в образце, см³ (н.у.)/г		
	300	500	700	300	500	700
100	$8,31 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$8,35 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
200	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$7,96 \cdot 10^{-4}$
300	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
500	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
700	$1,96 \cdot 10^{-4}$	–	–	$4,63 \cdot 10^{-4}$	–	–

Таблица 6.12. **Количество газа, выделившегося из образца графита при его последовательных изотермических отжигах после выдержки в атмосфере азота**

Количество выделившегося газа Q_1, см³ (н.у.) при t, °C						Суммарное количество выделившегося газа Q_2, см³ (н.у.)
200	300	400	500	600	700	
$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$

Концентрация газов в образце 0,0023 см³ (н.у.)/г

Как следует из табл. 6.10, величина удельной сорбции графитом исследуемой марки представляет собой хорошо воспроизводимую величину с незначительным разбросом данных, получаемых на различных образцах данного материала. Поскольку в рамках настоящего исследования масс-спектроскопический анализ выделяющегося газа не проводился, то о его химическом составе можно судить лишь предположительно. Очевидно, что в используемой здесь методике не фиксируются легко конденсирующиеся компоненты газовой смеси, так как они практически полностью вымораживаются азотной ловушкой. К таким компонентам, безусловно, относятся пары воды, углекислый газ и, также, пары органических растворителей. В порах образца, который некоторое время находился в контакте с атмосферой воздуха, неизбежно присутствует сорбированная вода. Данные, приведенные в табл. 6.10, относятся к газам, которые при низких давлениях (не выше $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) не вымораживаются полностью стеклянной ловушкой, заполненной жидким азотом. Таковыми могут являться: кислород, азот, водород и, вероятно, CO.

Сравнение данных табл. 6.10 с аналогичными данными, полученными для исходного состояния керамических образцов ZrO_2–Y_2O_3, показывает, что сорбционная емкость образцов графита более чем на порядок ниже, чем для керамики. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен с точки зрения кинетики газовыделения. Сравнение этих данных указывает также на существенное различие в тенденциях изменения количеств выделяющегося газа при следующих друг за другом (в порядке возрастания температуры) изотермических отжигах образцов. Количество газа, выделившегося при последовательных отжигах образца керамики, сначала несколько возрастает и после достижения максимума (приблизительно при 300...400 °C) явно уменьшается в результате отжигов при 500, 600, 700 и 750 °C. Это однозначно указывает на последовательное истощение источника газовыделения. В случае же с образцами графита при повышении температуры отжига приблизительно от 100 °C до 400 °C количество выделившегося газа несколько возрастает, а при последующих отжигах (от 500 до 700 °C) изменяется очень мало. Отмеченная здесь тенденция указывает на то, что увеличение температуры отжига в указанном направлении, по-видимому, не приводит к истощению источника газовыделения. Этот вопрос будет рассмотрен позднее с позиции кинетики газовыделения.

Одной из возможных форм сорбции газов, как известно, является химическая адсорбция. Рассмотрим, насколько данные табл. 6.10 согласуются с предположением, что газ, выделяющийся в этих опытах из гра-

фита, находится в нем в форме химической адсорбции. Согласно [8], можно принять в качестве характерной величины адсорбции химически адсорбированных газов на графите (O_2, H_2, CO) приблизительно 10^{-6} моль/м^2. Тогда, чтобы обеспечить величину удельной адсорбции на графите (в виде молекулярной пленки) близко к экспериментально измеренной, адсорбент должен иметь удельную площадь поверхности не менее $\left(\frac{0,01}{22,4 \cdot 10^3}\right) \cdot \frac{1}{10^{-6}} = 0,45$ м^2/г. Такую удельную поверхность имеют материалы с невысокой степенью дисперсности (грубо-пористые), получение которых не требует применения каких-либо специальных технологий, применяемых, например, при получении катализаторов, активированных углей, аммоногелей и силикагелей. В этом смысле предположение о хемосорбированной форме сорбции газов, выделяющихся при вакуумной дегазации графита, представляется вполне естественным. Дополнительная информация о форме нахождения сорбированных газов в образцах исследуемого графита может быть получена в результате анализа данных по кинетике газовыделения.

Кинетика газовыделения из графита при последовательных изотермических отжигах

Формальная кинетическая теория процессов, характеризующихся некоторым распределением элементарных актов по энергиям активации [9], использовалась при рассмотрении кинетики затухания экзоэлектронной эмиссии [10]. Рассмотрим эту теорию применительно к обсуждаемому здесь процессу дегазации графита. Если принять, что плотность распределения адсорбированных частиц по энергиям активации следует экспоненциальному закону

$$N_\varepsilon = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon} = Ae^{-\alpha\varepsilon}, \qquad (6.1)$$

где ε — энергия активации; A и α — постоянные, то скорость процесса десорбции (убыль концентрации в образце за 1 с) равна:

$$J = -\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = f(T)Bt^{-(\alpha RT+1)}, \qquad (6.2)$$

где $f(T)$ — функция, зависящая от температуры; B — постоянная, пропорциональная начальному заполнению поверхности частицами адсорбата.

Интегрирование выражения (6.2) дает

$$C_0 - C = f(T)B\frac{t^{-\alpha RT}}{\alpha RT}, \qquad (6.3)$$

где C_0 и C — значения концентрации газа в образце в начале опыта и в момент времени t соответственно.

Обозначив $C_0 - C$ через ΔC и логарифмируя (6.3), получим

$$\ln \Delta C = \ln\frac{f(T)B}{\alpha RT} - \alpha RT \ln t. \qquad (6.4)$$

Эта зависимость указывает на характерные качественные особенности кинетики процессов, отличающихся широким спектром значений энергии активации, такие как слабая зависимость наклона экспериментального графика «ln(ΔC) - ln$t$» от температуры согласно (6.4), наклон этой прямой пропорционален температуре); некоторое уменьшение свободного члена $\ln\left[\frac{f(T)B}{\alpha RT}\right]$ по мере увеличения степени дегазации образца.

Экспериментальные графики «ln(ΔC) — ln$t$», построенные по данным табл. 6.11, приведены на рис. 6.24.

Как следует из рис. 6.24, наблюдаемая зависимость изменений концентраций газа от времени дегазации находится в хорошем согласии с уравнением (6.4). На это указывает удовлетворительное спрямление экспериментальных кинетических данных в координатах этого уравнения. Следует отметить, что отклонение точек от прямых на начальной стадии газовыделений связано с установлением квазистационарного режима в конце периода нагрева образца. Сравнение графиков для сравнительно низких температур газовыделения (200...300 °С) и более высоких (500...700 °С) показывает, что решающим фактором, определяющим кинетику газовыделений из графита при всех изученных температурах, является наличие широкого спектра по энергиям активации процесса. В то же время, газовыделения при низких и высоких температурах, по-ви-

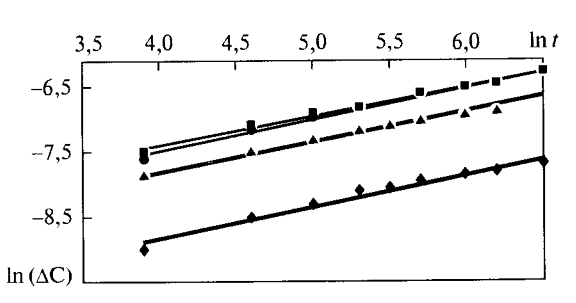


Рис. 6.24. Кинетика газовыделений из графита при его последовательных изотермических отжигах:
♦ — 300 °С; ■ — 500 °С; ● — 600 °С; ▲ —700 °С

димому, относятся к существенно различающимся двум полосам спектра энергии активации.

Сравнение данных, относящихся к образцам графита в исходном состоянии (табл. 6.10), с данными табл. 6.12 показывают, что предварительный вакуумный отжиг образца с последующей обработкой в азоте приводит приблизительно к пятикратному снижению газосодержания, по сравнению с исходным состоянием. Согласно имеющимся данным [8], наиболее правдоподобным является предположение, что при обработке образца в азоте на его поверхности происходит адсорбция кислорода, которая неизбежно присутствует здесь в виде следов.

Результаты этого этапа работы можно обобщить следующим образом [11]. Установлено, что сорбционная емкость образцов графита более чем на порядок ниже, чем у керамики контейнера на основе $ZrO_2-Y_2O_3$. Показано, что процесс дегазации графита протекает при хорошем согласии с механизмом, основанным на предположении об энергетической неоднородности адсорбированных центров. Экспериментально установлено, что предварительный вакуумный отжиг образца с последующей обработкой в азоте приводит приблизительно к пятикратному снижению газосодержания по сравнению с исходным состоянием.

Выполненные исследования позволили существенным образом продвинуться вперед в области получения сверхтвердых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Достигнутый уровень свойств материалов дает возможность перейти к следующему этапу работ, включающему комплексные испытания полученных СТМ в инструментах, устройствах и приборах.

---

7 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

7.1. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ

Инженерия поверхности (ИП) является одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся направлений современного материаловедения [1], обслуживающим различные области науки и отрасли народного хозяйства — физику, химию, биологию, медицину, микроэлектронику, машиностроение, металлургию и т. д. ИП, как отдельное научно-техническое направление, включает в себя:

1. Комплекс оборудования и методов, обеспечивающих эффективное воздействие на поверхность материала с целью придания ей необходимых свойств.

2. Комплекс оборудования и методов, обеспечивающих нанесение многофункциональных покрытий: плазменных, ионно-плазменных, электронно-лучевых, ионно-лучевых, лазерных, гальванических, химических, химико-термических и газофазных.

3. Различные методы диагностики и прогнозирования как собственно модифицированного поверхностного слоя, так и объемных характеристик материала по состоянию его поверхности.

Наибольшее развитие в области ИП в последнее время получили следующие направления:

– новые высокопроизводительные технологические процессы нанесения покрытий, обеспечивающие значительное повышение эксплуатационных свойств изделий;

– нанесение покрытий на большие поверхности;

– разработка трибологических покрытий, позволяющих отказаться от традиционных смазок;

– металлизация пластиков, стекол и производство барьерных покрытий;

– экономически эффективные вакуумные системы нанесения покрытий;

– методы исследования поверхности и анализа состава покрытий;

– сертификация продукции и экологически чистые процессы.

Большая научно-техническая перспектива связана с тем, что ИП дает уникальные возможности улучшать физические и повышать эксплуатационные характеристики материала в несколько раз при относительно невысоких технологических затратах. Важность и актуальность практического использования покрытий наглядно иллюстрируется хотя бы тем фактом, что в настоящее время за рубежом более 40 % всего режущего и обрабатывающего инструмента выпускается с защитными покрытиями. Широкие возможности для использования покрытий появляются в связи с быстрым развитием таких отраслей народного хозяйства, как авиационное машиностроение, биомедицина, магнитооптика, наноэлектроника, магнетоэлектроника и др. Целый ряд ведущих международных научных журналов, таких как Thin Solid Films, Surface and Coatings Technology, Journal Vacuum Science and Technology, Surface Science and Applied Surface Science, практически полностью посвящены различным аспектам инженерии поверхности.

Первыми покрытиями, освоенными в промышленных масштабах, были карбид и нитрид титана. К середине 80-х гг. XX в. появились покрытия на основе Ti(C, N), к началу 90-х гг. — углеродные пленки, а к середине 90-х гг. — алмазные и многослойные покрытия. В последние годы все больший интерес вызывают многокомпонентные наноструктурные покрытия, обладающие превосходными физико-механическими свойствами. К наноматериалам, по разным оценкам, относятся объекты с размером зерен менее 100 нм или менее 20 нм, хотя недавно были получены материалы с размером нанокристаллитов менее 1 нм [2]. Основные различия в поведении наноструктурных и обычных материалов связаны с тем, что в первом случае значительную роль играют поверхностные явления вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела. Это приводит к новым физическим явлениям и уникальным свойствам, присущим наномасштабу. Последние работы в области получения сверхтвердых ($H \geq 40$ ГПа) и ультратвердых ($H \geq 70$ ГПа) наноструктурных тонких пленок показали, что твердость материала может практически достигать твердости природного алмаза, если удается получить материал, состоящий из двух фазовых компонентов с размером зерен 2...5 нм и прочными энергиями связи на границах раздела. В комбинации с другими благоприятными характеристиками, такими как высокая прочность и упругость восстановления, эти материалы обладают комплексом уникальных характеристик. Поэтому нанотехнологию, наряду с вычислительной техникой, телекоммуникацией, биотехнологией и альтернативными источниками энергии, по праву считают движущей силой развития прогресса в XXI в.

Алмазные покрытия вызывают интерес главным образом благодаря их высокой твердости; твердость алмаза зависит от его чистоты и составляет 70...100 ГПа. Несмотря на определенный прогресс в осаждении

алмазных пленок, их практическое применение в качестве защитных покрытий на режущем и обрабатывающем инструменте сдерживается тем, что углерод легко растворяется в сплавах железа и ряде других материалов. Замечательный комплекс свойств кубического нитрида бора (*c*-BN является вторым по твердости после алмаза, имеет высокую теплопроводность и большую ширину запрещенной зоны, обладает способностью образовывать *n*- и *p*-типы полупроводников при его растворении в Be и Si, не растворяется в большинстве металлов и стоек к окислению на воздухе при температурах свыше 1000 °C) делает его одним из наиболее привлекательных материалов для трибологических, оптических и электротехнических применений в качестве тонких пленок. Однако росту *c*-BN практически всегда предшествует образование sp^2-связанного BN. Для того чтобы подавить образование sp^2-связанного BN, используют интенсивную ионную бомбардировку, которая приводит к образованию высоких сжимающих напряжений и, как следствие, плохой адгезии. В настоящее время существует несколько моделей роста *c*-BN, ни одна из которых не может объяснить все имеющиеся экспериментальные результаты [3]. Детальное исследование кристаллографических аспектов роста пленок *c*-BN показало, что образование промежуточного слоя sp^2-связанного BN создает благоприятные граничные условия для гетероэпитаксиального зарождения *c*-BN, а рост кубической фазы осуществляется гомоэпитаксиально [4]. Выявлены кристаллографические закономерности двойникования внутри турбостратного слоя и *c*-BN. Показано, что атомная структура границ раздела в *c*-BN зависит от ориентационного соотношения между смежными кристаллитами и наклона границы раздела.

Широкое использование различных твердых покрытий возможно лишь при выполнении высоких требований к их физическим, химическим и механическим свойствам. Недавно были синтезированы и изучены новые трехкомпонентные составы покрытий, например, Ti–B–N, Ti–Al–N, Ti–Al–B, Ti–Si–N, Ti–Si–B, а также четырехкомпонентные тонкопленочные композиции Ti–B–C–N, Ti–Al–B–N, Ti–Al–Si–N и др. Получены ультратвердые (70 ГПа), высоко износо- и коррозионностойкие тонкопленочные системы [5]. Высокие эксплуатационные характеристики этих покрытий обусловлены комбинацией нескольких факторов, таких как малый размер кристаллитов, большая объемная доля границ раздела, наличие микро- и макронапряжений, изменение взаимной растворимости неметаллических элементов в фазах внедрения, образование многофазных кристаллических состояний и межзеренных аморфных прослоек. В большинстве работ для получения многокомпонентных покрытий использовались однофазные мишени на основе металлов (Ti, Si), интерметаллидов (TiAl), нитридов (TiN, BN), силицидов (Ti_5Si_3, $TiSi_2$, Ti_3Si) или боридов (TiB, TiB_2), причем сложный химический состав покрытия достигался либо за счет использования реактивной среды, либо путем одновременного распыления двух или нескольких мишеней (например, TiAl и TiB_2). Тонкие пленки могут наноситься различными методами физического осаждения, в частности, магнетронным распылением. Этот метод интенсивно развивался путем применения разбалансированных и ионизирующих систем. В последние годы возможности технологии вакуумного напыления существенно расширились за счет применения нового класса композитных мишеней, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Технология СВС-компактирования дает возможность производства широкого спектра всевозможных мишеней на основе керамики, металлокерамики и интерметаллидов. Кроме того, СВС-технология позволяет получать принципиально новые материалы для мишеней, такие, как нестехиометрические карбиды, функционально-градиентные и многофазные материалы. Использование СВС-катодов существенно расширяет возможности метода физического осаждения, в первую очередь, с точки зрения химического и фазового состава покрытий. Принципиальное отличие распыления композиционных мишеней от металлических состоит в том, что в первом случае перенос вещества осуществляется смешанным потоком металлических и неметаллических атомов и ионов. Кроме того, распыление композитной мишени является более сложным процессом из-за эффекта преимущественного распыления и возможности образования тонкого слоя нового соединения на поверхности мишени.

Интерпретация свойств многокомпонентных пленок является достаточно сложной задачей, так как много разнообразных факторов влияет на их характеристики. Поэтому для понимания свойств тонких пленок необходим детальный анализ их структуры, химического и фазового состава. Недавно Вепреком была предложена новая концепция конструирования сверхтвердых наноструктурных пленок [6]. Было показано, что эти материалы являются нанокомпозитами, состоящими либо из нанокристаллитов, внедренных в аморфную матрицу, либо из смеси двух нанокристаллических фаз. Считается, что такая микроструктура может предотвратить зернограничное проскальзывание и снижение твердости материала. Многокомпонентные пленки обычно содержат очень маленькие зерна, размером менее 20 нм. Легирование и наличие примесей тормозит рост кристаллитов и стимулирует зарождение новых зерен.

Когда состав покрытия становится более сложным, размер кристаллитов может уменьшаться до нескольких нанометров. Расширяется и взаимная растворимость элементов в фазах внедрения. В частности, показано, что фазы TiN, TiB и TiB_2 в многокомпонентных пленках на основе Ti–B–N могут растворять дополнительное количество соответственно бора и азота, а фаза TiN в пленках Ti–Ni–N может растворять некоторое количество никеля [2, 7].

Структура низкоразмерных объектов не может быть определена только на основе метода рентгеновской дифракции. Известно, что наноструктурные многокомпонентные пленки имеют очень широкие дифракционные максимумы низкой интенсивности, что обычно объясняется аморфным состоянием вещества, хотя кристаллическая природа наноструктурных пленок может быть подтверждена другими методами. Поэтому для характеристики низкоразмерных объектов рекомендуется использование комбинированного подхода с применением различных методов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, Рамановская спектроскопия, расширенные измерения поглощения рентгеновских лучей тонкой структурой (EXAFS), электронная микроскопия высокого разрешения и спектроскопия энергетических потерь электронов.

Для понимания свойств наноструктурных пленок необходимо также знание атомной структуры границ зерен. Эта тема была предметом интенсивной дискуссии на протяжении последних лет. Интерес к этой проблеме дополнительно возрастает еще и потому, что значительное количество атомов в нанокристаллических материалах расположено на границах зерен. Отсюда возникает гипотеза о возможности существования нового состояния вещества. Согласно расчетам Глейтера с сотрудниками, выполненным с помощью методов молекулярной термодинамики, микроструктура нанокристаллических материалов состоит из кристаллических зерен и аморфных межзеренных прослоек однородной толщины. Отсюда авторы пришли к заключению, что нанокристаллические материалы со случайной ориентировкой зерен содержат только высокоэнергетические границы раздела. В противоположность этому утверждению, другие исследователи установили, что границы раздела не являются неупорядоченными. Интересно также отметить, что теоретическая концепция конструирования нанокристаллических сверхтвердых материалов основана на предположении, что тонкие аморфные прослойки вокруг нанокристаллитов препятствуют образованию и размножению дислокаций [6]. Поэтому часто авторы приходят к умозрительному заключению, что нанокристаллиты полностью окружены тонкими аморфными прослойками. В противоположность этим результатам было показано, что границы раздела в многокомпонентных пленках имеют как упорядоченные, так и неупорядоченные участки, а аморфная фаза образуется преимущественно в виде отдельных областей, а не в виде тонких прослоек однородной толщины по границам зерен [2, 8].

Разработка технологии нанесения сверхтвердых наноструктурных покрытий методами физического осаждения невозможна без понимания причин их высоких эксплуатационных характеристик. Обычно при изучении тонких пленок определяют следующие физико-механические характеристики: твердость, износо- и коррозионную стойкость, адгезию, жаростойкость, стойкость к высокотемпературному окислению, остаточные напряжения, упругие свойства (модуль Юнга и величину упругого восстановления), вязкость, проводимость, морфологию поверхности, а также срок службы инструмента с нанесенным на него защитным покрытием.

Трибологические покрытия

Оценка и интерпретация трибологических свойств тонких пленок является довольно сложной задачей. Наиболее часто проводится оценка сопротивления материала царапанью, абразивному износу, эрозионному изнашиванию, трению скольжения, износу при роликовом контакте и также ударному износу. Было показано, что трибологические характеристики материала во многом зависят от типа износа. Имеющиеся в литературе данные являются довольно противоречивыми и не всегда соответствуют поведению материала при его использовании в промышленности. В классической теории износа твердость материала рассматривается как один из основных параметров, определяющих износостойкость. Многие твердые материалы также имеют высокий модуль упругости; тем не менее известно, что ряд полимеров обладает высокой износостойкостью, несмотря на низкий модуль упругости. В качестве параметра, дающего возможность оценить износостойкость материала, было предложено использовать величину отношения твердости к модулю упругости (H/E), называемую индексом пластичности материала или упругой деформацией разрушения. Другим важным критерием является стойкость материала к пластической деформации, описываемая параметром H^3/E^2. Наконец, вязкость разрушения (трещиностойкость) K_{1c} в пластичных материалах можно выразить формулой $K_{1c} = \sigma_c^2 \frac{\pi a}{E}$, где σ_c – критическая деформация разрушения, a – критический размер трещины. Таким образом, чтобы повысить вязкость разрушения, материал должен обладать высокой величиной σ_c (что подра-

31 – 6928

зумевает высокую твердость) и низким модулем упругости. Максимальная твердость будет способствовать увеличению стойкости материала к пластической деформации, но не является определяющим фактором для улучшения вязкости разрушения. Поэтому добиться увеличения износостойкости материала можно путем одновременного увеличения твердости и снижения модуля упругости. Наиболее перспективными покрытиями с точки зрения трибологии являются алмазные покрытия, кубический нитрид бора *c*-BN, C_3N_4, а также различные многослойные, многокомпонентные и наноструктурные покрытия.

Первыми коммерчески используемыми твердыми покрытиями были TiC и TiN. Их трибологические характеристики во многом зависят от состава, морфологии, текстуры и других характеристик. При введении третьего компонента (например, C или Al) срок службы режущего инструмента возрастал, причем эффективность покрытия на основе Ti(Al,N) была тем больше, чем выше была скорость резания. Дальнейший прогресс в конструировании трибологических покрытий связан с разработкой новых многокомпонентных (Ti–Al–V–C–N, Ti–W–C–N, Ti–Al–Cr–N и др.), многослойных (TiN/TiB_2, TiC/TiB_2, TiN/VN, TiN/NbN, CrN/NbN и др.) и наноструктурных (Ti–B–N, Ti–Si–N, Ti–Si–C–N, Ti–Al–B–N и др.) систем. Так, пленки Ti–Al–B–N хорошо себя зарекомендовали при трении скольжения, тогда как пленки Ti–B–N показали высокую стойкость к ударному износу. Пленки Ti–Al–B–N также имеют низкую скорость износа при проведении испытаний в условиях сухого трения с применением диска и шарика из твердого сплава в качестве контртела, что связывалось с присутствием фазы BN. Вопреки ожиданиям, пленки Ti–B–N и TiN/*h*-BN/TiB_2 не обладают самосмазывающими свойствами, а износостойкость пленок Ti–B–N, несмотря на их высокую твердость, была сопоставима с пленками TiN и Ti(Al,N). В то же время скорость сухого износа многокомпонентных тонких пленок на основе Ti–B–N, Ti–Si–C–N и Ti–Si–B–N была ниже, чем у пленок-эталонов TiN, Ti–C–N и Ti–Al–C–N, полученных в аналогичных условиях. Отмечалась низкая скорость износа (на порядок величины ниже) пленок TiN и CrN в сравнении с TiAlN и TiCN. Отметим, что в литературе практически отсутствует информация о соотношении между трибологическими характеристиками покрытия и масштабом его микроструктуры. Поэтому представляется крайне важным и интересным исследование наноструктурных тонких пленок, которые могут сочетать в себе высокие механические свойства с возможностью регулировки фазового состава.

Для оценки свойств пленок часто используют такую характеристику, как продолжительность работы конкретной детали или инструмента с нанесенным на него защитным покрытием. Так, продолжительность работы сверл возрастает соответственно при нанесении на них покрытий TiN, TiCN и TiAlN. Покрытия TiAlN+MoS_2 также имеют максимальную продолжительность работы при металлообработке в сравнении с Ti(C,N), (Ti,Al)N и TiN+TiAlN. Однако следует отметить, что, хотя продолжительность жизни конкретного покрытия отражает реальное поведение материала в конкретных условиях его эксплуатации, она является интегральной характеристикой, зависящей от многих факторов.

Самосмазывающиеся покрытия

В последние годы значительно повысились требования к оборудованию и инструменту, работающему в условиях контактной усталости и истирания (резка, штамповка, волочение и др.). Для увеличения их сроков службы обычно используются твердые износостойкие покрытия на основе TiC, TiN и TiAlN. При механической обработке всухую защитные покрытия должны обладать стойкостью к высоким температурам, низкой теплопроводностью для защиты подложки от перегрева, химической инертностью и низким коэффициентом трения для легкого удаления стружки из зоны обработки. Для увеличения эффективности и производительности механической обработки материалов на рабочей поверхности оборудования и инструмента создают прочный износостойкий слой, позволяющий увеличить усталостную прочность, коррозионную стойкость и износостойкость. Идеальная твердая смазка должна обладать низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью. Этим требованиям соответствуют халькогениды MoS_2, $MoSe_2$, WSe_2. Их низкий коэффициент трения связан с 2*D*-слоистой структурой, которая обеспечивает легкое скольжение по базисным плоскостям. Особый интерес вызывают функционально-градиентные покрытия, состоящие из внутреннего твердого слоя, обеспечивающего низкое давление на поверхность со стороны трущейся пары, стойкость к истиранию и царапанью, и внешнего самосмазывающегося слоя, обеспечивающего низкий коэффициент трения. Самосмазывающиеся покрытия нашли широкое применение как в России, так и за рубежом в узлах трения различных космических аппаратов. Низкая стойкость к окислению на воздухе ограничивает применение этих материалов для режущего и обрабатывающего инструмента. Для преодоления этих трудностей Гисслер с сотруд-

никами использовали альтернативный подход, состоящий в осаждении твердых многофазных покрытий с низким коэффициентом трения на основе TiB_2-MoS_2. Покрытия обладали твердостью 20 ГПа и коэффициентом трения, равным 0,05.

Покрытия, обладающие жаро-, коррозионной стойкостью и стойкостью к высокотемпературному окислению

Исследование устойчивости наноструктур при высокотемпературном отпуске пленок Ti–Si–N и Ti–Al–Si–N показало, что температура рекристаллизации увеличивается с 850 °C при размере нанокристаллов $d \geq 5$ нм до 1150 °C при $d \leq 3$ нм, что связывалось со стабилизацией границ раздела в результате сегрегации. Пленки Ti–Si–N также обладают повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению по сравнению с TiC, TiN и $Ti_{0,5}Al_{0,25}Zr_{0,25}N$ и сопоставимой с $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$. Пленки составов Ti–Si–B–N и Ti–Si–C–N показали улучшенную коррозионную стойкость по сравнению с TiN при 800 °C. Известно положительное влияние Al на устойчивость покрытий к высокотемпературному окислению. При низких температурах отпуска благодаря присутствию алюминия кислород растворяется в ГЦК решетке $(Ti,Al)_{1-x}(C,N)_x$, в то время как на поверхности покрытия TiN образуется слой оксида толщиной 800 нм. При более высоких температурах Al диффундирует к поверхности покрытия, что приводит к образованию защитного слоя Al_2O_3, препятствующего дальнейшему окислению.

О коррозионной стойкости тонких пленок обычно судят на основе построения потенциодинамических поляризационных кривых и по скорости коррозии. Сравнительные данные по коррозионно-электрохимическому поведению компактных материалов и аналогичных по составу тонких пленок со средним размером кристаллитов 2...5 нм указывают на существенное понижение скорости коррозии пленок (в 10–1000 раз), что связано с их наноструктурным состоянием. Кроме того, коррозия пленок на основе TiC–Fe–Si–Mo имеет ярко выраженный селективный характер. Преимущественное растворение менее стойкого компонента, прежде всего железа, приводило к обогащению поверхности кремнием и образованию защитной пленки SiO_2. Отметим, что сравнение коррозионных свойств различных покрытий затруднено в связи с различными условиями проведения испытаний. К общим рекомендациям можно отнести увеличение толщины покрытий, уменьшение шероховатости поверхности, получение плотной структуры с отсутствием пор и микроотверстий. Также следует помнить, что конкретный материал не всегда обладает всем набором высоких характеристик, поэтому выбор состава должен производиться индивидуально для конкретных применений.

Покрытия для медицины

Разработка и синтез наноструктурных тонких пленок для биомедицины становится одной из приоритетных задач нового тысячелетия. К наиболее перспективным изделиям, в первую очередь, относятся бактериостатические имплантанты с покрытиями (зонды, катетеры, дренажные трубки), медицинские инструменты с бактериостатическими покрытиями, медицинские контактные линзы, полимерные медицинские изделия с покрытиями (зонды для питания, искусственного дыхания, диагностики и т. д.). Биоматериалы должны обладать хорошими физическими, химическими и биологическими свойствами: высокой адгезией покрытия к подложке, высокими механическими характеристиками, упругостью, химической стойкостью, антибактериальной активностью, биосовместимостью и отсутствием токсичности. Морфология и шероховатость поверхности тонких пленок, осажденных на имплантируемые материалы, оказывают значительное влияние на адгезивность живых тканей, их ориентацию и направление миграции клеток [9]. Биоматериалы, катетеры, имплантаты и т. д. не должны оказывать цитотоксичного воздействия на окружающие клетки и вызывать отторжение или аллергическую реакцию. Поверхность имплантированных материалов должна обеспечивать хорошую адгезию с клетками, обеспечивая крепкое сцепление имплантанта и живых тканей. Наоборот, адгезия инструмента для офтальмологии и кардио-сосудистой хирургии должна быть низкой. Поверхность имплантированных материалов должна быть устойчивой к влиянию биологических жидкостей, например желудочного сока, а также к воздействию механических деформаций. Также надо отметить, что свойства биоматериалов не должны изменяться в процессе их стерилизации любым из известных методов (химическая, ультрафиолетовая, или радиационная стерилизация).

Развитие ионно-плазменной техники и технологии явилось толчком к созданию новых углеродных пленочных материалов [10]. Эти материалы обладают следующими характеристиками:

– являются диффузионным барьером для биологических сред, поскольку углерод имеет самый малый размер иона; обладают высокой адгезией к материалу основы;

– обеспечивают стойкость материалов основы (металлов, сплавов) к агрессивным биологическим средам;

– обеспечивают биосовместимость различных материалов;

– позволяют обеспечить заданные медико-биологические характеристики материалов: адгезивность для клеток и микроорганизмов, антибактериальную активность, адсорбцию белков и другие гемосовместимые свойства.

Углеродные пленки являются перспективными материалами в качестве изделий для медицины: зонды для искусственного питания и дыхания, урологические катетеры, дренажные трубки для длительной службы внутри человеческого тела, искусственные органы и их компоненты и др. Углеродные пленки могут быть либо однофазными (алмаз, графит, карбин, фуллерен) или многофазными, а также однослойными и многослойными. Взаимодействие покрытия с окружающей биосредой зависит от характеристик поверхности, таких как химический состав, структура и заряд поверхности. Варьируя методы и условия формирования углеродсодержащих пленок, можно в широких пределах изменять свойства поверхности изделий.

Различные твердые покрытия, например TiN, используются для увеличения износостойкости имплантантов. Покрытия на основе оксида олова применяются в тех случаях, когда основными требованиями являются хорошая адгезия к тканям и биосовместимость. Покрытия на основе оксидов титана показали лучшую совместимость с кровью, чем традиционно используемые материалы для искусственных клапанов сердца на основе низкотемпературного изотропного пиролитического углерода.

Теплопроводящие покрытия

Для эффективного нагрева или охлаждения нужны материалы, обладающие высокой теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения. Основной областью применения данных материалов является микроэлектроника, которая выдвигает дополнительное требование низкой плотности материалов с целью уменьшения массы. Многокомпонентные пленки находят широкое применение не только как теплопроводящие материалы, но и в качестве соединяющих слоев по границам раздела с целью улучшения термического контакта. К теплопроводящим материалам относятся металлы (алюминий, медь, золото и др.), углерод, алмаз, графит и различные композиты типа металл–матрица, углерод–матрица или керамика–матрица. Ко второй группе материалов, в первую очередь, относятся пасты на основе полимеров, кремния и припой.

Акустико-оптические покрытия

Ниобат и танталат лития являются важными материалами для электроники, акустики и оптики, так как они обладают превосходными ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и оптическими свойствами. Поэтому их получение в виде равномерных тонких пленок, имеющих хорошую морфологию поверхности и кристалличность, на подложках с низким индексом отражения и высокой скоростью распространения акустических волн является крайне актуальной задачей.

Эпитаксиальные пленки ниобата и танталата лития ($LiNbO_3$ и $LiTaO_3$) могут осаждаться различными методами, в том числе методом молекулярной лучевой эпитаксии, химическим осаждением, металлоорганическим химическим осаждением, ионным плакированием, золь-гель методом, в том числе с применением полимерного исходного раствора, осаждением с помощью эксимерного и импульсного лазера, а также магнетронным распылением. У лучших пленок $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, которые удалось получить, величина оптических потерь не превосходила 1 дБ/см, а полуширина линии (0001) рентгеновского спектра и среднеквадратичное значение шероховатости поверхности соответственно составляли 0,04° и 1,5 нм.

Покрытия для микроэлектроники

Технология тонких пленок находит все более широкое применение в микроэлектронике при производстве гибридных интегральных схем. Резистивные слои являются настолько чувствительными к микроструктуре, что едва заметные рекристаллизационные процессы в пленке приводят к существенным изменениям термического коэффициента сопротивления α и временной стабильности резистора под нагрузкой. Известно, что электрофизические свойства пленок во многом обусловлены влиянием размерного эффекта. Так, величина электросопротивления наноструктурных пленок Ti–B–N оказывается на порядок выше, а его рост происходит интенсивнее, чем у равновесных поли- и монокристаллических образцов, что связывается с рассеянием носителей на границах кристаллитов, примесях и дефектах. В то же время термический коэффици-

ент сопротивления (ТКС) пленок в 5–10 раз меньше, чем у соответствующих объемных равновесных образцов. Были получены наноструктурные пленки Ti–C–B с экстремально малым КТС, равным -2×10^{-5} K^{-1}, при необратимом изменении сопротивления за 1000 ч работы под нагрузкой 1 Вт/см^2 не более 0,2 %. Также было показано, что чем меньше масштаб структуры, тем выше термическая стабильность пленки. Оптимальными электрофизическими свойствами обладали пленки, состоящие из кристаллитов размером 2 нм, внедренных в аморфную матрицу. Пленки Ti–Si–N показали свою эффективность в качестве диффузионных барьерных слоев между Si и Al или Cu. Полученные пленки являются либо полностью аморфными, либо содержали нанокристаллиты TiN, внедренные в аморфную матрицу. По аналогии с ранее полученными результатами было установлено, что термическая обработка в вакууме приводит к понижению электросопротивления.

Многослойные покрытия в оптике

В данной области применения наноструктурных покрытий можно выделить следующие основные группы многослойных пленок: энергосберегающие (поглощающие тепло) покрытия; теплоотражающие покрытия; интерференционные и дифракционные тонкопленочные системы; светопропускающие и радиационностойкие покрытия; защитные покрытия с высокими механическими свойствами.

Энергосберегающее покрытие играет роль аккумулятора тепла (энергии) и предназначено для пропускания и поглощения ИК-спектра.

Теплоотражающие покрытия предназначены для снижения или полного отражения инфракрасного (теплового) спектра излучения и пропускания видимой части спектра. В теплоотражающем покрытии основную роль играет слой серебра толщиной 100 Å. Такие пленки широко используются для защиты оконных стекол жилых домов и бизнес-центров для создания комфортных условий труда и отдыха людей, в отражающих элементах приборов для иллюминации и сигнальных устройствах. Данные покрытия позволяют значительно сэкономить электроэнергию, затрачиваемую на кондиционирование помещений. Поэтому для южных стран и в жаркое время года данные покрытия также являются и энергосберегающими.

Интерференционные и дифракционные покрытия находят применение в различных видах фильтров, функциональной и компьютерной оптике, рентгеновских зеркалах и других оптических элементах.

Разработка светопропускающих, радиационностойких покрытий является очень актуальной задачей в связи с тем, что их основной целью является защита человека от различных видов радиационного излучения (например, от экрана монитора компьютера, телевизора и др.) и снижение нагрузки на глаза. Данная область материалов и технологий развивается очень быстро и во многом определяется появлением новых материалов и технических решений. В последнее время большой интерес обращен к алмазоподобным пленкам. Данные пленки толщиной около 10 мкм находят применение в ИК-оптических элементах. Сегодня создаются четырехслойные углеродные структуры на стекле.

Очень важным является завершающий, внешний слой покрытия, контактирующий с окружающей средой. В этой связи покрытия разделяются на стойкие к лучевому воздействию прозрачные пленки, например, для защиты лазерных зеркал мощных ИК-лазеров путем осаждения на слой германия пленки алмазоподобного углерода α-C:H, увеличивающей срок службы в 2 раза. К другой группе применений относятся прозрачные износостойкие пленки толщиной 50...150 нм, например пассивирующегося углерода α-C:H, для защиты фоточувствительного слоя из фотополимера или селена электрофотографических барабанов копировальных аппаратов и лазерных принтеров. В результате защиты фоточувствительных слоев от механического, озонового и радиационного воздействий срок службы барабанов увеличивается более чем в 2 раза.

Наука о наноматериалах в целом и наноструктурных тонких пленках в частности находится только в начале своего становления. Несмотря на определенный прогресс в области конструирования наноматериалов, остаются значительные проблемы как в фундаментальном понимании поведения систем в наномасштабе, так и в количественном измерении и установлении их свойств, что сдерживает реализацию возможностей нанотехнологии на практике. Ожидается, что дальнейшие исследования в области наноструктурных материалов приведут к новым интересным научным открытиям и технологическим разработкам.

7.2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТИ

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из наиболее эффективных и многосторонних методов структур-

ных исследований материалов. Первые электронные микроскопы появились в 30-х годах XX в. в Англии и Германии, а к середине 50-х гг. они уже широко использовались в материаловедческих исследованиях. Прогресс в развитии ПЭМ был столь быстр, что уже через 10 лет многие промышленные микроскопы были способны различать отдельные колонны атомов в кристалле, что привело к появлению термина «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения» (ПЭМ ВР). В последние годы ПЭМ ВР стала одним из основных методов получения новых знаний о структуре материалов, о чем, в частности, свидетельствует большое количество публикаций на эту тему в таких ведущих международных научных журналах как Nature и Science.

Наблюдение наночастиц с помощью ПЭМ ВР

В последние годы большой интерес вызывают многокомпонентные наноструктурные пленки, обладающие уникальным комплексом физико-механических свойств. Эти объекты, как правило, состоят из смеси нескольких кристаллических фаз, внедренных в аморфную матрицу. Получение изображения с индивидуального кристаллита является важной, но довольно трудной задачей. Средний размер нанокристаллитов обычно определяют или из полуширины дифракционных линий на рентгенограмме с помощью формулы Дебая–Шеррера, либо по методу темнопольных (ТП) изображений. Однако первый метод, особенно в случае наноструктур, может приводить к значительным погрешностям вследствие эффекта уширения дифракционных максимумов и их сложной формы. Это связано с вкладом целого ряда факторов, таких как суперпозиция дифракционных линий от нескольких фаз, присутствие нанокристаллитов переменного состава с различными параметрами кристаллической решетки, наличие макро- и микронапряжений. Размер нанокристаллитов, определенный по методу ТП изображений, хорошо подтверждается прямыми наблюдениями при проведении ПЭМ ВР. Однако следует помнить, что в случае наноразмерного масштаба порядка 1 нм и менее размер кристаллитов совпадает с размером светлых областей на ТП изображении, соответствующих аморфному контрасту, что не позволяет однозначно интерпретировать результаты. Размер этих областей обычно составляет 0,5...1,5 нм и зависит от величины дефокусировки. Отметим, что в литературе нет однозначного ответа на вопрос, какой материал, исходя из экспериментально полученных результатов, действительно считать аморфным. Иногда для описания «аморфного» состояния вещества

используется предположение о его нанокристаллической структуре с размером зерен менее 1,5 нм.

ПЭМ ВР является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельного зерна. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла. Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200...400 кВ, имеют разрешение 0,15...0,19 нм, что позволяет наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении. В комбинации с другими методами, такими, например, как рентгенофазовый анализ и спектроскопия энергетических потерь электронов, ПЭМ ВР позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов [2]. Так, на рис. 7.1 представлено ПЭМ изображения ВР пленки $TiAl_{0,3}B_{0,8}N_{1,2}$. Величины углов между плоскостями и межплоскостные расстояния являются неопровержимыми доказательствами кристаллита с кубической структурой.

Наглядным примером возможностей ПЭМ ВР в инженерии поверхности служит детальное описание sp^2-связанного нитрида бора (турбостратный BN). По аналогии с турбостратным углеродом, этот термин был впервые введен Томасом для описания сильно разориентированной слоистой структуры BN, состоящей из приблизительно параллельных гекса-

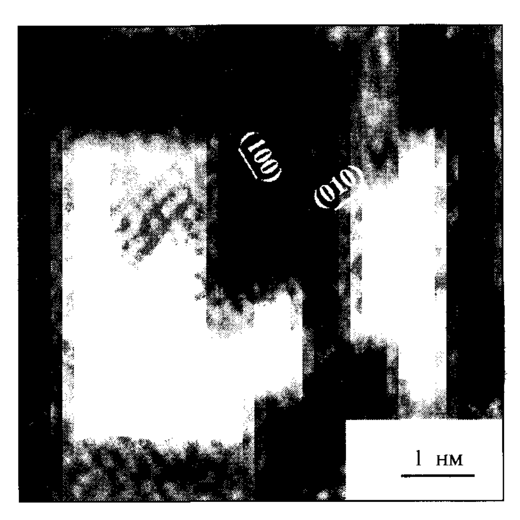


Рис. 7.1. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (вид сверху) пленки $TiAl_{0,3}B_{0,8}N_{1,2}$, показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны [001] [2]

гональных плоскостей, однако случайно повернутых относительно своей нормали. Обычно на микрофотографиях высокого разрешения sp^2-связанного BN наблюдается искривленный полосчатый контраст, являющийся проекциями базисных плоскостей, расположенных перпендикулярно плоскости изображения. Отметим, что изучение структуры sp^2-связанного слоя BN является достаточно сложной задачей, так как его основные структурные составляющие, гексагональный (*h*-BN) и ромбоэдрический (*r*-BN) нитриды бора различаются только последовательностью укладки базисных плоскостей, тогда как их межплоскостные расстояния совпадают. В то же время, расположения атомов внутри базисных плоскостей обеих фаз можно различить, если объект строго ориентирован в направлении $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Детальное описание турбостратной структуры, формирующейся при осаждении пленок BN, было выполнено в работах [3, 4]. Было показано, что турбостратный BN состоит из тонких подслоев толщиной всего 0,5...3 нм (рис. 7.2, *а*), причем каждый подслой содержит тонкие пластины, толщина которых составляет всего три или четыре проекции базисной плоскости на плоскость $<2\bar{1}\bar{1}0>$, имеющие либо гексагональную, либо ромбоэдрическую симметрию (рис. 7.2, *в*). Это соответствует всего 1 или 3/4 элементарной ячейки гексагонального или ромбоэдрического нитрида бора в направлении [0001]. Отметим хорошее согласие теоретического изображения ВР, полученного с помощью обратного Фурье-преобразования (рис. 7.2, *д*) и экспериментального (рис. 7.2, *в*). Выполнение компьютерного моделирования является обязательной процедурой для интерпретации изображений ВР.

Хотя существуют различные методы моделирования изображения ВР, общий подход состоит в следующем. Предполагается некоторая микроструктура объекта, выполняется расчет изображения, полученный результат сравнивается с экспериментальной картиной, изменяется начальная микроструктура объекта и так до тех пор, пока расчетное изображение точно не совпадет с экспериментальным. Сложность данной процедуры состоит в том, что изображение чувствительно к следующим факторам: положению электронного пучка относительно объекта и оптической оси прибора; толщине образца, величине дефокусировки объективных линз, хроматической аберрации, когерентности пучка и внутренней вибрации материала. Для проведения корректных вычислений необходимо обладать по возможности полной информацией как об образце, так и об используемом микроскопе, так как многие параметры используются в программах расчета. Количественная обработка изображений высокого разрешения дает возможность сохранять изображение в компьютере в

цифровом виде. Это позволяет не только воспроизводить 3*D*-структуру материала, но и осуществлять микроскопию в собственном компьютере, например, получать электронную дифракцию или изображение в темном поле (ТП).

Сложнее наблюдать кристаллиты размером 1 нм и менее в нетекстурированных материалах. Для того чтобы получить четкое изображение структуры на атомном уровне, необходимо, чтобы толщина фольги была того же порядка или меньше, чем размер зерен, так как перекрывание

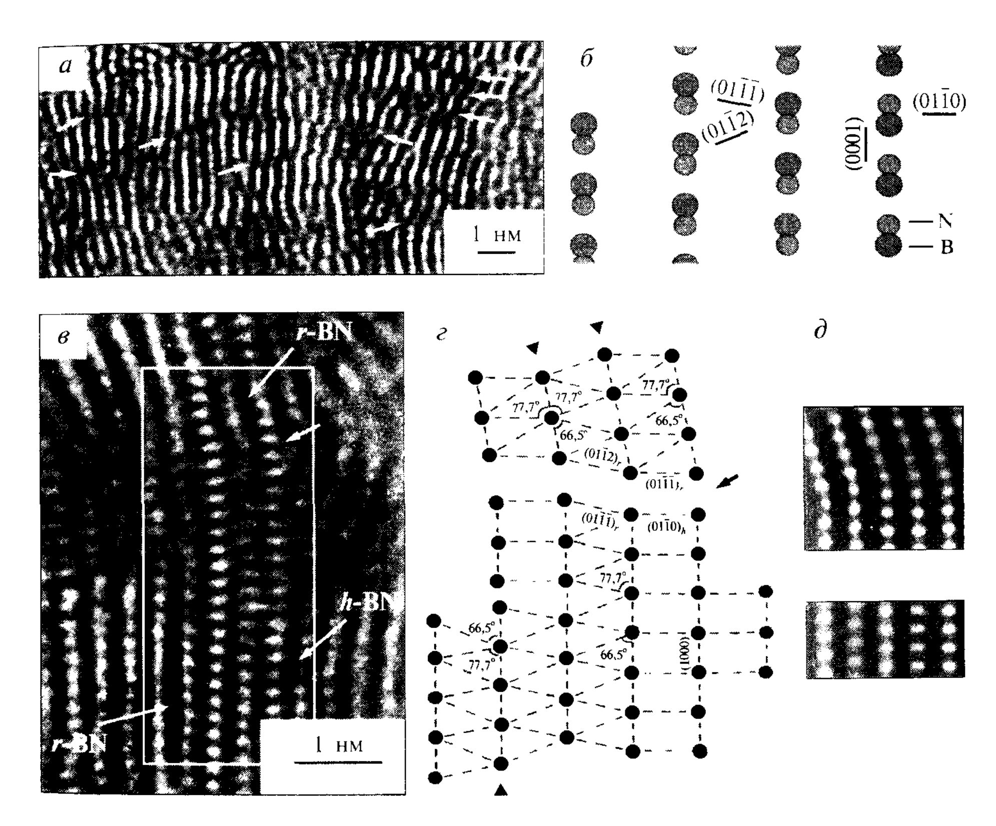


Рис. 7.2. ПЭМ изображения ВР и схематические диаграммы, показывающие, что sp^2-связанный BN состоит из тонких подслоев, толщиной 0,5...2 нм, растущих параллельно поверхности подложки. Стрелками показаны положения границ раздела подслоев (*а*) [3]. Проекция расположения атомов на плоскость $(0001)_{h\text{-BN}}//(0001)_{r\text{-BN}}$ (*б*). ПЭМ изображение ВР (поперечное сечение), показывающее структуру sp^2-связанного BN. Направление падающего пучка совпадает с направлением $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (*в*). Схематическая диаграмма, показывающая углы между проекциями атомных плоскостей на плоскость изображения (*г*). Рассчитанное изображение: толщина фольги — 5 нм, величина дефокусировки — 90 нм (*д*) [4]

случайно ориентированных нанокристаллитов приводит к размыванию изображения. Даже если толщина фольги будет составлять 3...5 нм, что является практически идеальным объектом для микроскопии высокого разрешения, образец является слишком толстым, для того чтобы получить качественное изображение. На рис. 7.3 представлено изображение высокого разрешения структуры пленки $TiAl_{0,2}B_{0,7}N_{0,7}$, которая, по данным ТП изображения, содержит нанокристаллиты с экстремально малым размером, не превышающим 1 нм. Видно, что структура данной пленки не является ни полностью кристаллической, ни аморфной. Хотя большая часть изображения имеет аморфно-подобный контраст, можно четко различить упорядоченные области с параллельным контрастом, как показано на рисунке стрелками. Эти участки соответствуют вкраплениям кристаллической фазы размером менее 1 нм в аморфную матрицу. На рис. 7.4 показан участок пленки $TiAl_{0,2}B_{0,7}N_{0,7}$ с упорядоченной структурой. Расстояние между проекциями атомных плоскостей составляет 0,33 нм, что является характеристикой базисных плоскостей гексагонального нитрида бора (*h*-BN), ориентированных перпендикулярно плоскости изображения. Рис. 7.4 также демонстрирует экстремально малый размер кристаллита, в котором укладывается всего три базисные плоскости, что соответствует одной элементарной ячейке *h*-BN. Отметим, что идентификация неизвестного материала по проекции атомных плоско-

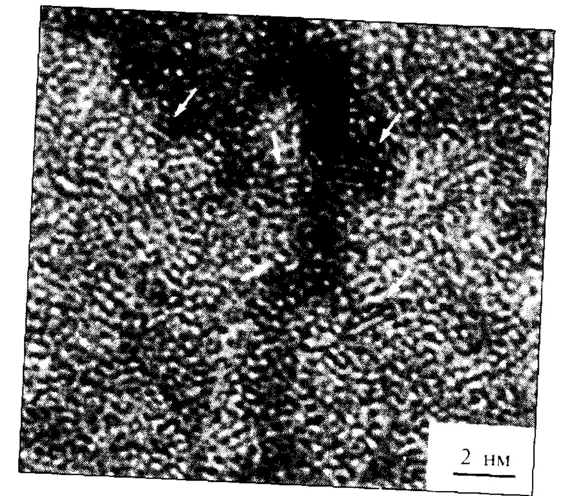


Рис. 7.3. ПЭМ изображение ВР (вид сверху) пленки $TiAl_{0,2}B_{0,7}N_{0,7}$ наноразмерного масштаба, состоящая из кристаллических и аморфных участков размером несколько ангстрем. Положения некоторых нанокристаллитов показаны стрелками [2]

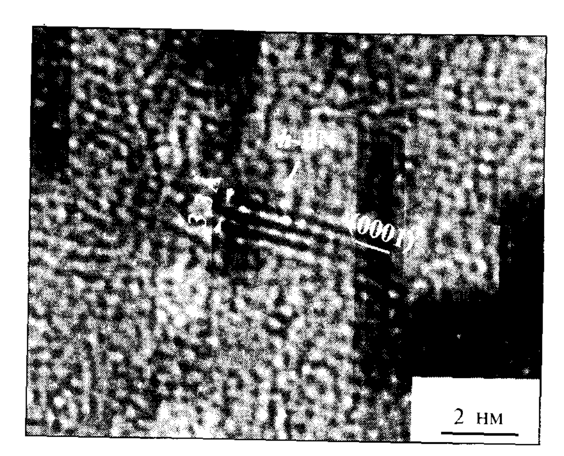


Рис. 7.4. ПЭМ изображение ВР (вид сверху) пленки $TiAl_{0,2}B_{0,7}N_{0,7}$, показывающая параллельный контраст от частицы размером 1×3 нм, соответствующий проекциям базисных плоскостей *h*-BN с межплоскостным расстоянием 0,33 нм на плоскость изображения [2]

стей не является абсолютно достоверным методом, так как изображение может меняться в зависимости от толщины фольги и условий фокусировки. В этом случае на помощь приходит аналитическая электронная микроскопия. Химический состав индивидуального нанокристалла или границы раздела может быть определен с помощью энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС). Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) позволяет получать информацию о типе и ближайшем окружении атомов в соседних оболочках. Определение типа структуры может быть осуществлено в первом приближении путем сравнения энергетического спектра исследуемого материала со спектрами, полученными с эталонов. Применение СЭПЭ в комбинации с другими методами позволяет определять фазовый состав многокомпонентных наноструктурных пленок с размером зерен 0,3...4 нм [2].

Исследование структуры границ раздела и дислокационной структуры в тонких пленках с помощью ПЭМ ВР

Структура границ раздела довольно часто анализируется с помощью ПЭМ ВР, так как, с одной стороны, она обеспечивает хорошее разрешение на атомном уровне, а с другой – граница раздела является идеальным объектом. Если плоскости с низкими индексами в обоих смежных зернах строго параллельны поверхности фольги, то мож-

но получить практически идеальное 2*D*-изображение и моделировать структуру с помощью компьютера. К сожалению, это довольно редкий случай и исследователь вынужден довольствоваться тем, что электронный луч параллелен оси зоны с низкими индексами только одного из смежных зерен; в этом случае в соседнем зерне может наблюдаться лишь полосчатый контраст от проекции атомных плоскостей на плоскость изображения.

Повышенный интерес к строению границ раздела в наноструктурных тонких пленках связан с тем, что значительное количество атомов расположено на границах зерен. В этой связи Глейтером с сотрудниками было высказано предположение о возможности существования нового состояния вещества. На основе расчетов, выполненных с помощью методов молекулярной динамики, было показано, что микроструктура низкоразмерных материалов состоит из кристаллических зерен и аморфных межзеренных прослоек однородной толщины. Отсюда авторы пришли к заключению, что нанокристаллические материалы со случайной ориентировкой зерен содержат только высокоэнергетические границы раздела. В противоположность этому утверждению, ряд авторов полагает, что границы раздела не являются неупорядоченными. Недавно Вепрек [11] предложил теоретическую концепцию создания сверхтвердых покрытий, в которой нанокристаллиты размером менее 10 нм окружены тонким слоем аморфной фазы толщиной менее 1 нм. В дальнейшем авторы представили экспериментальные подтверждения своей идеализированной теоретической модели. В противоположность этим результатам было показано, что границы раздела в пленках Ti–Si–C–N имеют как упорядоченные, так и неупорядоченные участки [8, 12]. В частности, на некоторых границах раздела отмечено хорошее сопряжение атомных плоскостей соседних зерен и отсутствие дислокаций несоответствия.

Аналогичный результат был получен и в пленках Ti–Al–B–N. Для того чтобы получить качественное изображение структуры границы раздела, необходимо, чтобы смежные нанокристаллиты имели относительно крупный размер, сопоставимый с толщиной исследуемого участка материала (фольги). На рис. 7.5 показаны два кристаллита TiN со средним диаметром 6 нм. Правое зерно ориентировано близко к оси зоны [001], и наблюдаемый полосчатый контраст в обоих зернах образован плоскостями {100}. Дополнительных межзеренных выделений или прослоек аморфной фазы по границе зерен обнаружено не было, хотя контраст изображения в правой части микрофотографии свидетельствует о наличии неупорядоченной структуры. Это согласуется с ранее полученными

результатами [8, 12] о том, что аморфная фаза преимущественно образуется в виде локализованных участков, а не в виде тонких аморфных прослоек по границам зерен. Пока остается открытым вопрос о структуре тройных стыков зерен (ТСЗ) в наноматериалах. В работе [4] было показано, что атомная структура границ раздела в наноструктурных пленках *c*-BN зависит от ориентационного соотношения между соседними зернами и наклона границы раздела. В частности, двойникованные границы раздела наблюдались в том случае, когда оба кристаллита имели общую ось зоны $[110]_{c\text{-BN}}$, а граница раздела была параллельна плоскостям плотной упаковки обоих зерен $\{111\}_{c\text{-BN}}$. В случае, когда граница раздела нанокристаллитов составляла некоторый угол с плоскостью $\{111\}_{c\text{-BN}}$, по границе раздела происходило выделение тонкого слоя sp^2-связанного BN, способствующего хорошему сопряжению атомных плоскостей. Отметим, что многие авторы склоняются к мнению, что структура границ раздела в наноструктурных материалах не имеет каких-либо специфических особенностей по сравнению с обычными микрокристаллическими материалами.

ПЭМ ВР является идеальным инструментом для анализа дефектов. В качестве примера на рис. 7.6 показана структура пленки кремния, осажденная на кремниевую подложку. Внутри частицы 25×45 нм наблюдаются двойникованные пластины, толщина которых составляет всего



Рис. 7.5. ПЭМ изображение ВР (вид сверху) пленки $TiAl_{0,3}B_{0,5}N_{1,9}$, показывающая границу раздела между двумя кристаллитами TiN со средним диаметром 6 нм. Стрелками обозначены ступеньки роста, равные половине величины элементарной ячейки в направлении [100] [2]

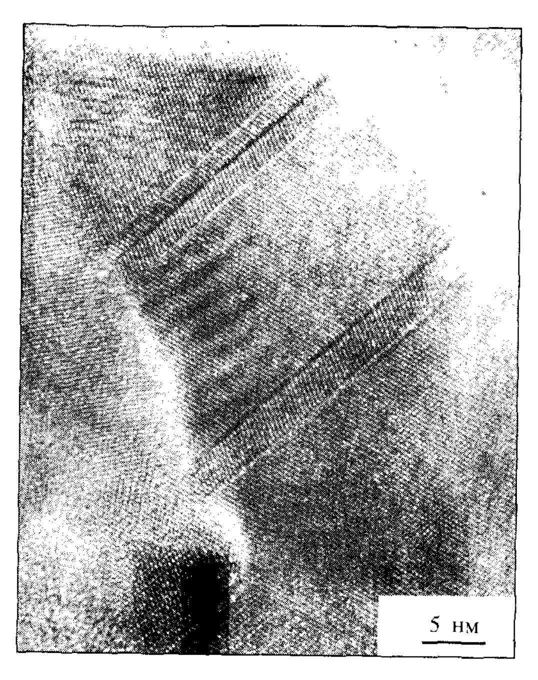


Рис. 7.6. ПЭМ изображение ВР (поперечное сечение), показывающая двойникованные пластины кремния толщиной 1,5...3 нм внутри нанокристаллита размером 25×45 нм. Ось зоны $[110]_{Si}$

1,5...3 нм. Анализ дислокационной структуры наноматериалов имеет особое значение в связи с тем, что источники размножения дислокаций не могут существовать в материалах с размером зерен менее 10 нм. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по данному вопросу являются довольно ограниченными и противоречивыми. Существование большого количества внутренних краевых дислокаций в кристаллитах размером 5...15 нм отмечалось при изучении структуры пленок Ti–B–N с помощью ПЭМ ВР [13]. При уменьшении наномасштаба дислокации внутри нанокристаллитов, как правило, не наблюдаются, хотя на границах раздела часто присутствуют дислокации несоответствия (рис. 7.2 и 7.5, а также ссылки [8, 12]).

ПЭМ ВР на поперечных срезах

К наноматериалам относятся не только материалы с малым размером зерен, но и многослойные покрытия с толщиной слоев от единиц до нескольких десятков нанометров. Многослойные покрытия являются новой категорией материалов, используемых для улучшения механических свойств поверхности, в первую очередь твердости и износостойкости. ПЭМ ВР на поперечных срезах позволяет получать информацию о последовательности слоев, их структуре, эпитаксиальной связи, диффузии между слоями, структуре границ раздела и дислокационной структуре. Применение этого метода стало возможным главным образом благодаря прогрессу в приготовлении объектов для структурных исследований, хотя необходимо длительное и довольно кропотливое приготовление образцов с помощью специальных методов и методик.

Для наглядной демонстрации возможностей метода ПЭМ ВР на поперечных срезах рассмотрим несколько примеров. Известно, что рост пленок может сопровождаться формированием слоистой структуры, параметры которой можно выявить только путем проведения ПЭМ на поперечных срезах. Так, на рис. 7.7 видно, что при осаждении пленки кремния на кремниевую подложку сначала образуется тонкий аморфный слой, который далее трансформируется в мелкокристаллический слой, состоящий из равноосных зерен, и далее в слой с колонной структурой с боковым размером зерен 0,3...1 мкм.

На рис. 7.8 показана структура пленки BN, полученная путем магнетронного распыления мишени гексагонального BN [3]. Видно, что структура пленки состоит из аморфного слоя толщиной 6 нм, текстурованного слоя sp^2-связанного BN толщиной 6 нм и слоя *c*-BN. Плоско-

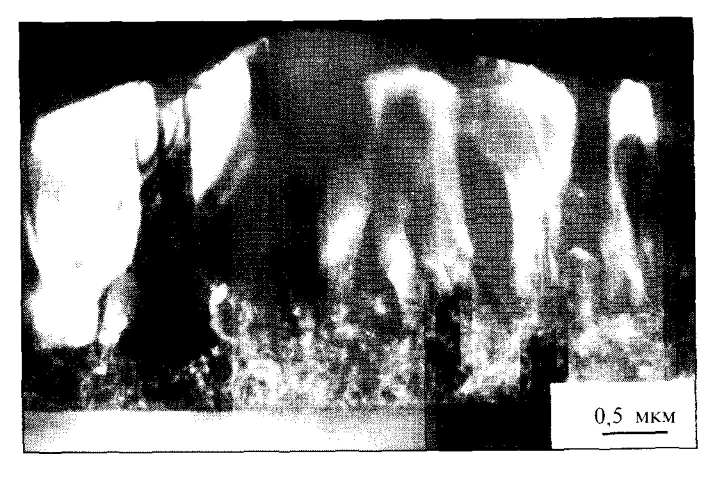


Рис. 7.7. Электронно-микроскопическое ТП изображение (поперечное сечение), показывающее образование слоистой структуры при осаждении пленки кремния

сти двойникования *c*-BN оказываются строго параллельными базисным плоскостям ромбоэдрического BN и между *c*-BN и *r*-BN выполняются следующие ОС:

$$[2\bar{1}\bar{1}0]_{r\text{-BN}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{c\text{-BN}} \qquad [2\bar{1}\bar{1}0]_{r\text{-BN}} // [110]_{c\text{-BN}}$$

$$(01\bar{1}\bar{1})_{r\text{-BN}} // (1\bar{1}\bar{1})_{c\text{-BN}} \qquad (01\bar{1}2)_{r\text{-BN}} // (\bar{1}11)_{c\text{-BN}}$$

$$(0001)_{r\text{-BN}} // (1\bar{1}1)_{c\text{-BN}} \qquad (0001)_{r\text{-BN}} // (1\bar{1}1)_{c\text{-BN}}$$

Это свидетельствует о гетероэпитаксиальном росте *c*-BN.

ПЭМ ВР на поперечных срезах также позволяет анализировать границу раздела покрытие/подложка, что дает возможность судить не только об их кристаллографической связи, но и о механизме роста пленок. Известно, что поверхность подложки, как правило, не является атомистически плоской и может содержать различные неровности (ступеньки роста, дефекты полировки и т. д.). В то же время в литературе имеется довольно ограниченное количество данных по влиянию нанорельефа поверхности подложки на морфологию тонких пленок.

На рис. 7.9 показано электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение) переходной зоны покрытие $LiNb_{0,7}Ta_{0,3}O_3$/подложка Al_2O_3 [14]. На поверхности сапфировой подложки хорошо виден отдельный кристаллит с боковым размером 30 нм, расположенный на выступе высотой 1...2 нм. Такие выступы, являющиеся дефектами полировки, наблюдались только на поперечных срезах в направлении $[\bar{2}110]$ и не отмечались в направлении [1010]. Ступеньки по обе стороны от выступов показаны на рисунке стрелками. Эти ступеньки являются наиболее благоприятными низкоэнергетическими местами для зарождения пленок. Хорошо видно, что боковой размер кристаллита на стадии зарождения определяется шириной выступов на поверхности подложки. Ориентировка внешних плоскостей ступенек является во многом определяющей для установления эпитаксиальной связи покрытие/подложка. Как видно на рис. 7.9, внешняя атомная плоскость террасы строго не совпадает с плоскостью (0001) сапфира. Боковые грани выступа также не совпадают с плоскостью {1120}. Следовательно, новая фаза, зарождающаяся на крае выступа, может быть связана с подложкой ОС, отличным от эпитаксиальной связи $(0001)_{пл.} // (0001)_{подл.}$ и $[11\bar{2}0]_{пл.} // [11\bar{2}0]_{подл.}$, что и наблюдается экспериментально. В этом случае кристаллиты могут иметь различную ориентировку, которая, однако, не является случайной.

Известно, что существуют два основных механизма роста пленок: образование изолированных трехмерных островков (механизм Фольмера–Вебера) и рост слоя. В последнем механизме часто выделяют две моды: двухмерный рост слоя (механизм Франка и Ван-дер-Мерве) и рост тонкого слоя с последующим появлением на нем трехмерных зародышей (механизм Странского–Крастанова). В частности, имеются данные о росте пленок ниобата лития по механизму Фольмера–Вебера и Странского–Крастанова. В последнем случае толщина начального слоя составляла всего 1 нм. Также стоит отметить, что во многих работах отмечалось отсутствие промежуточного слоя на границе раздела $LiNbO_3/Al_2O_3$. Морфология поверхности подложки является очень важной характеристикой с точки зрения механизма роста пленок [14]. Из эксперимента, описанного выше, следует, что зарождение кристаллитов происходило на плоских террасах нановыступов, расположенных на поверхности сапфира, и кристаллическая фаза полностью покрывала поверхность этих выступов, однако рост кристаллов за боковые грани ступенек не распространялся. Отсюда можно заключить, что роста равномерного тонкого слоя (механизм Странского–Крастанова) на начальном этапе процесса не происходило. Пространство между выступами, как правило, заполнялось аморфной фазой. Так

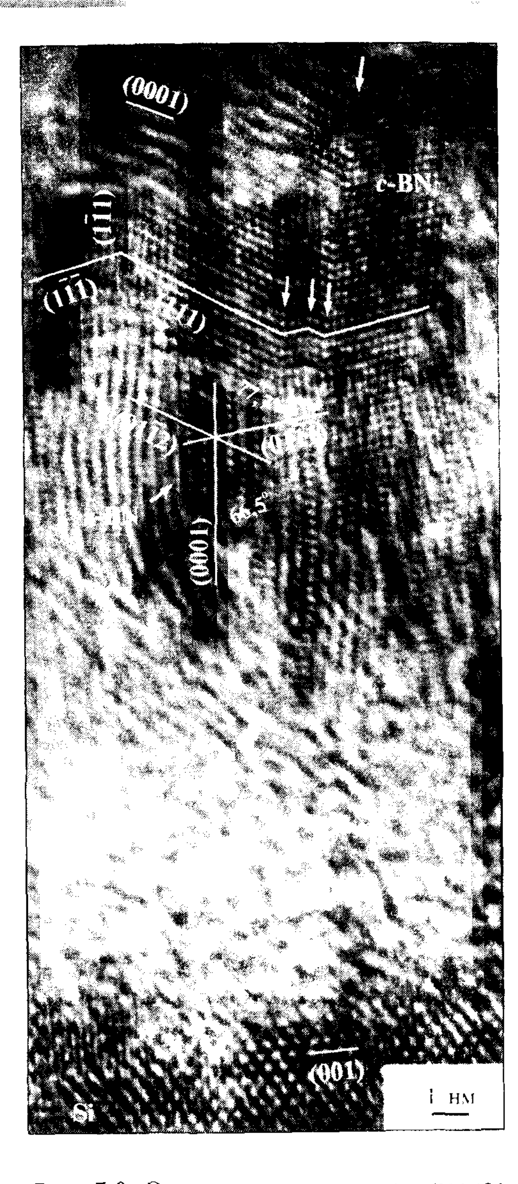


Рис. 7.8. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение), показывающее кристаллографию $sp^2 \rightarrow sp^3$-превращения. Плоскости двойникования $\{111\}_{c\text{-BN}}$ параллельны базисным плоскостям sp^2-связанного BN. Направление падающего электронного пучка совпадает с направлением $[110]_{Si} // <111>_{c\text{-BN}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{r\text{-BN}}$ [3]

как при росте пленок по механизму Фольмера–Вебера аморфный слой не образуется, то отсюда можно заключить, что наличие нановыступов на поверхности подложки приводит к механизму роста пленок, отличному от основных ранее известных типов роста.

ПЭМ ВР становится важным инструментом и в исследовании поверхности твердых тел, особенно наноструктурных материалов, где возможности традиционных методов анализа поверхности, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и др., ограничены. Совсем недавно ПЭМ ВР хорошо себя зарекомендовала для локального анализа тонкого приповерхностного слоя наноматериалов. Так, в основе субплантационной модели роста *c*-BN лежит гипотеза о том, что на поверхности растущего *c*-BN образуется монослой sp^2-связанного BN. Для проверки этой гипотезы были выполнены исследования структуры приповерхностного слоя *c*-BN с помощью ПЭМ ВР на поперечных срезах [3]. Установлено, что верхний слой пленки содержит чистый *c*-BN, что свидетельствует о послойном гомоэпитаксиальном росте *c*-BN.

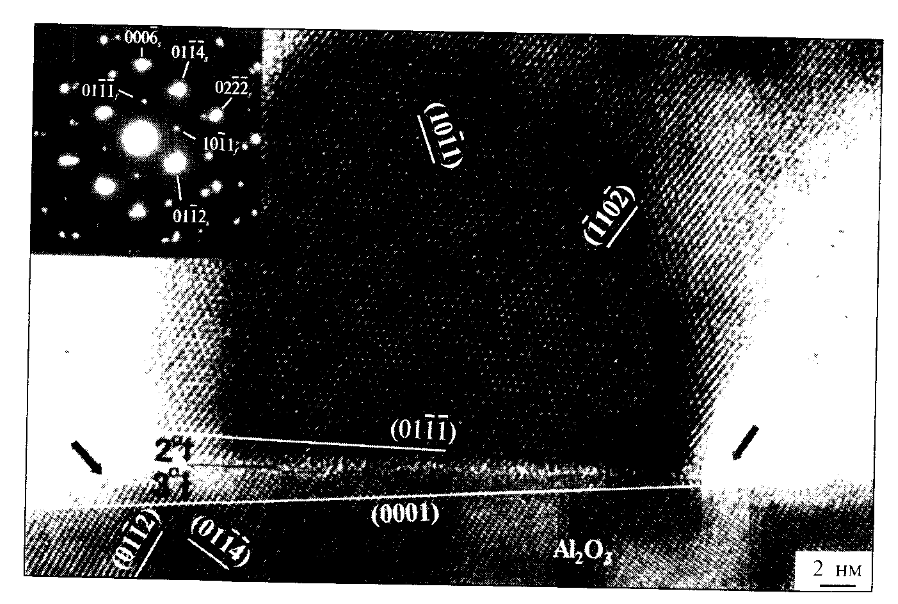


Рис. 7.9. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение), показывающее зарождение кристаллита $LiNbO_3$ на плоской террасе выступа, расположенного на поверхности подложки сапфира. Направление падающего электронного пучка совпадает с направлением $[2\bar{1}\bar{1}0]_{подл}$. Боковые границы выступа показаны стрелками [14]

Некоторые дополнительные возможности получения изображений

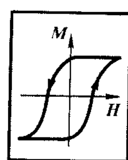
Относительную пространственную глубину деталей на изображении можно оценить с помощью стереомикроскопии. Для этого получают два снимка с одного и того же участка, повернутых друг относительно друга не менее чем на 5°, и рассматривают полученные картинки с помощью стереопроектора. В случае, когда исследователь работает с многофазным материалом, который имеет несколько фаз с близкими параметрами решетки, полезным может оказаться применение метода $2\frac{1}{2}D$. Если наблюдать два темнопольных изображения, полученных при различных установках фокуса, через стереопроектор, то можно идентифицировать различные фазовые составляющие на разных глубинах. Однако следует помнить, что метод $2\frac{1}{2}D$ не отражает реального пространственного положения фаз. С появлением микроскопов, оборудованных автоэлектронной эмиссионной пушкой, все большее значение приобретает метод электронной голографии. В отличие от обычного ПЭМ, при получении голографического изображения записывается как амплитуда, так и частота электронного пучка; таким образом, сохраняется полная информация об объекте. Однако следует отметить, что интерпретация интерференционной картины не является тривиальной задачей. Информацию о поверхности материала можно получать с помощью ПЭМ в сканирующем режиме или метода «топографического контраста». Сканирующая ПЭМ не требует приготовления тонкой фольги, однако поверхность материала должна быть относительно плоской и не содержать примесей или оксидного слоя. К преимуществам метода следует отнести возможность исследования поверхности *in-situ* при нагреве или охлаждении. Дополнительная информация может быть получена с помощью изображения, сформированного вторичными или обратно рассеянными электронами в сканирующем ПЭМ режиме.

В последние годы заметен значительный прогресс в анализе структуры различных тонкопленочных систем и покрытий с помощью метода ПЭМ ВР. Этот прогресс связан с разработкой не только новых микроскопов, таких, например, как микроскопы с автоэлектронной эмиссионной пушкой, но и новых методов приготовления тонких фольг и компьютерного моделирования изображений высокого разрешения. Возможности метода значительно расширяются с использованием «анали-

тической электронной микроскопии», объединяющей уникальные возможности ПЭМ высокого разрешения и химического анализа (рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов) с локальностью до 1 нм. Исследование структуры границ раздела фактически выделилось в самостоятельное направление ПЭМ ВР. Ожидается, что дальнейшие электронно-микроскопические исследования высокого разрешения в области инженерии поверхности приведут к новым интересным научным результатам и технологическим разработкам.

8

МАГНИТНЫЕ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ



Эффективное развитие современной техники немыслимо без использования новых материалов, обладающих различными, сложными комплексами физических свойств. Особое место среди этих материалов занимают магнитные и сверхпроводящие материалы, которые широко используются в электро- и радиотехнической, аэрокосмической и ядерной, электронной и приборостроительной отраслях промышленности, при создании новых ЭВМ и микропроцессоров.

Анализ современной научной литературы и материалов последних конференций показывает, что именно магнитные и сверхпроводящие материалы испытывают в последнее время наиболее бурное развитие, часто уже известные материалы находят все новое применение или для них разрабатываются новые технологии, повышающие уровень их свойств или позволяющие найти для этих материалов новое применение.

В настоящем разделе подробно рассмотрены исторические аспекты развития магнитных и сверхпроводящих материалов и дан эвристический прогноз их дальнейшего развития. Дан обзор новых достижений в развитии свойств этих материалов, новых технологических приемов их получения и описаны примеры практического применения. При рассмотрении конкретных вопросов использованы результаты исследований, проведенных в рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» подпрограммы «Новые материалы» НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники».

Среди магнитотвердых материалов наибольший интерес вызывают сплавы с высокой одноосной анизотропией на основе РЗМ, с высокой одноосной анизотропией полей рассеяния на основе Fe–Cr–Co и новые технологии получения анизотропных высокоэнергетических магнитов из этих сплавов (включая методы получения быстрозакаленных и нанокристаллических материалов). Создание нанокристаллической структуры с ультрамелким размером зерен и обусловленным этим уникальным комплексом физических и механических свойств можно вообще отнести к одной из основных тенденций развития современного материаловедения. Особое место по перспективам развития занимают пленочные постоянные магниты.

Среди магнитомягких материалов большой интерес вызывают сплавы с аморфной, нано- и микрокристаллической структурой, а также традиционные электротехнические стали с низкими потерями на перемагничивание, различные сплавы на основе Fe, Ni и Co с высокими значениями магнитной проницаемости, индукцией насыщения и прямоугольностью петли гистерезиса.

Большое значение имеют материалы для перпендикулярной магнитной записи с перпендикулярной магнитной анизотропией, к которым относятся монокристаллические пленки с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД): ортоферриты и ферриты-гранаты с РЗМ, аморфные магнитные пленки сплавов Gd–Co и Gd–Fe и пленки на основе ферритов бария. Среди ферритов новый импульс в развитии получили ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса для использования в импульсной технике и в СВЧ-устройствах в сочетании с высокотемпературными сверхпроводящими пленками.

В группе сверхпроводящих материалов научный и практический интерес представляют низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники, последние сохраняют сверхпроводящее состояние до температур жидкого азота, что существенно расширяет диапазон их применения. Решение технологических задач, снижающих себестоимость изделий из высокотемпературных сверхпроводников, позволит в ближайшем будущем производить из них сверхпроводящие кабели, электрические машины, сверхпроводящие квантовые интерферометрические устройства и другие изделия.

8.1. НОВЫЕ МАГНИТОТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные характеристики магнитотвердых материалов

Для характеристики магнитотвердых материалов существенную роль играет кривая размагничивания, которая представляет собой часть петли гистерезиса, располагающуюся во втором квадранте. Кривая размагничивания (как и полная петля гистерезиса) может быть представлена в виде зависимости намагниченности $4\pi I$ или индукции B от внешнего магнитного поля H. Основными параметрами кривой размагничивания в этом случае являются остаточная намагниченность $4\pi I_r$, остаточная индукция B_r, коэрцитивная сила ${}_IH_c$ и ${}_BH_c$, максимальная магнитная энергия $(BH)_{max}$. Анализ предельных кривых размагничивания и кривой магнитной энергии (рис. 8.1) позволяет оценить предельные значения основных характеристик магнитотвердого материала, если известна его намагниченность насыщения $4\pi I_s$ (табл. 8.1). Приведенные в таблице соотношения позволяют оценить теоретический уровень магнитных свойств любых магнитотвердых материалов, обладающих одним

Таблица 8.1. **Предельные значения основных характеристик магнитотвердых материалов**

Характеристика магнитотвердого материала	Предельное значение
$4\pi I_r$	$4\pi I_s$
B_r	$4\pi I_s$
$_IH_c$	H_A
$_BH_c$	$4\pi I_s$ при $_IH_c \geq 4\pi I_s$ $_IH_c$ при $_IH_c < 4\pi I_s$
$(BH)_{max}$	$(4\pi I_s/2)^2$ при $_IH_c \geq 4\pi J_s/2$ $(4\pi I_s - {_IH_c})\,{_IH_c}$ при $_IH_c < 4\pi I_s/2$

из видов одноосной анизотропии K, если известна их намагниченность насыщения и поле анизотропии H_A.

Константа магнитной анизотропии K отражает степень реализации в материале явления магнитной анизотропии, состоящго в том, что расположение атомных магнитных моментов и, следовательно, самопроизвольной намагниченности насыщения $4\pi I_s$ в одних направлениях кристалла энергетически выгоднее, чем в других. Как следствие этого, в кристалле существуют направления легкого и трудного намагничивания.

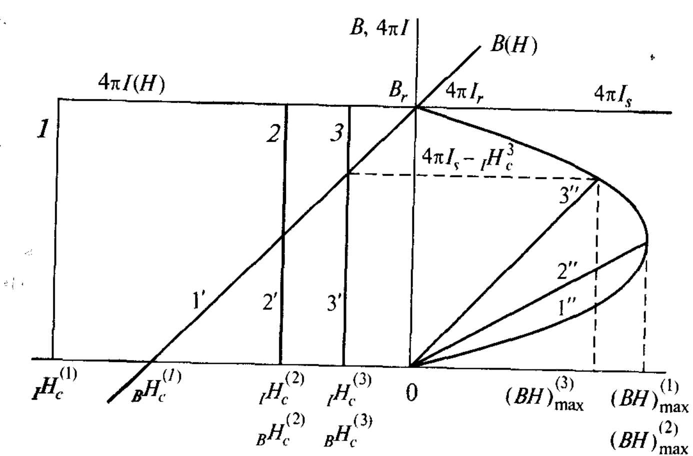


Рис. 8.1. Предельные кривые размагничивания $4\pi I(H)$ (1, 2, 3) и $B(H)$ ($1'$, $2'$, $3'$), и магнитной энергии ($1''$, $2''$, $3''$) магнитотвердых материалов:
1, $1'$, $1''$ – для $_IH_c > 4\pi I_s$; 2, $2'$, $2''$ – для $_IH_c = 4\pi I_s/2$; 3, $3'$, $3''$ – для $_IH_c < 4\pi I_s$

Поле анизотропии H_A является одной из характеристик магнитотвердых материалов, используемой для оценки перспективности материала. Поле анизотропии H_A условное понятие, вводимое выражением $H_A = \frac{2K}{I_s}$, где K – константа магнитной анизотропии, I_s – намагниченность насыщения. Физический смысл H_A ограничен. Согласно теории микромагнетизма, H_A это поле, при приложении которого к идеальному бездефектному однодомйнному кристаллу в направлении оси легкого намагничивания кристалла впервые возникает зародыш перемагничивания. Для идеальной бездефектной однодоменной частицы в направлении оси легкого намагничивания H_A является предельным значением коэрцитивной силы $_IH_c$. Грубо H_A можно считать пределом $_IH_c$, когда магнитный гистерезис обусловлен трудностью в образовании зародыша перемагничивания.

За последние 100 лет магнитные свойства магнитотвердых материалов претерпели существеннейшие изменения. Магнитные свойства основных магнитотвердых материалов в своем развитии приведены в табл. 8.2.

Увеличение магнитной энергии сплавов для постоянных магнитов на протяжении прошлого столетия можно представить в виде зависимости по годам (рис. 8.2), которая достаточно хорошо аппроксимируется гладкой кривой и описывается экспоненциальным уравнением

$$(BH)_{max} = 8{,}3 \cdot \exp[(\text{год} - 1910)/20],\ \text{кДж/м}^3,$$

Таблица 8.2. **Основные этапы развития магнитотвердых материалов**

Материал	Год	Магнитная энергия		Магнитотвердый материал
		кДж/м³	МГс·Э	
Сплавы	1917	5,6	0,7	C–Co-сталь
	1932	7,2	0,9	Fe–Ni–Al
	1940	40,0	5,0	Fe–Ni–Al–Co с магнитной текстурой
	1949	64,0	8,0	Fe–Ni–Al–Co со столбчатой структурой
	1964	96,0	12,0	Fe–Ni–Al–Co–Ti со столбчатой структурой
	1977	40,0	5,0	Fe–Cr–Co
	1990	96,0	12,0	Fe–Cr–Co–Mo монокристаллы
Редкоземельные элементы	1967	40,0	5,0	$SmCo_5$, прессованные
	1970	160,0	20,0	$SmCo_5$, спеченные
	1978	240,0	30,0	$SmCo_5$–Sm_2Co_{17}
	1984	288,0	36,0	$Nd_2Fe_{14}B$
	1990	512,0	64,0	$Nd_2Fe_{14}B$
Ферриты	1930	12,0	1,5	Co-ферриты
	1952	36,0	4,5	Ba–Sr-ферриты

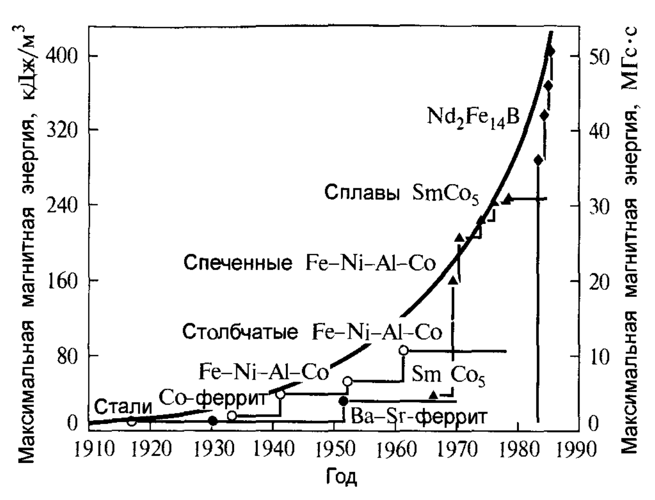


Рис. 8.2. Изменение магнитной энергии постоянных магнитов в процессе **развития** магнитотвердых материалов в XX столетии

согласно которому до 1990 г. магнитная энергия каждые 20 лет увеличивалась в 2,7 раза. При сохранении подобной тенденции дальнейшая экстраполяция этой зависимости позволяет ожидать к 2010 г. достижения магнитной энергии около 1190 кДж/м^3 (140 МГс · Э)*.

Достижение таких значений магнитной энергии становится возможным при условии использования одноосных ферромагнитных соединений с намагниченностью насыщения более 2,44 Тл**. Среди классических ферромагнетиков такой намагниченностью насыщения при климатических температурах обладают сплавы Fe–Co (2,45 Тл), при температурах жидкого гелия редкоземельные металлы Tb (3,27), Ho (3,75), Dy (3,70), Er (3,42), Tm (2,72 Тл).

Кроме указанных в табл. 8.2 сплавов, развивались и другие магнитотвердые материалы: Cu–Ni–Fe, Cu–Ni–Co, Fe–Co–Mo, Fe–Mo–V, Fe–Co–V, Fe–Pt, Co–Pt, Mn–Al, Mn–Bi, в которых были реализованы различные механизмы перемагничивания.

Механизмы перемагничивания и их реализация в магнитотвердых материалах

Причинами магнитного гистерезиса магнитотвердых материалов *M* являются необратимые процессы изменения магнитного состояния при

* 1 МГс · Э = 7,96 кДж/м^3.
** 1 Тл = 10^4 Гс.

намагничивании. В настоящее время выделяют три основные причины магнитного гистерезиса:

1. Задержка смещения границ доменов.
2. Задержка образования устойчивого зародыша перемагничивания.
3. Необратимые процессы вращения вектора намагниченности в однодоменных частицах.

Каждый из этих механизмов различным образом определяет величину коэрцитивной силы ${}_IH_c$ материала. При задержке смещения границ доменов коэрцитивная сила определяется максимальным градиентом энергии доменной границы

$${}_IH_c = \frac{1}{2I_s}\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{max}.$$

Причиной изменения энергии доменной границы могут быть или неферромагнитные включения, или внутренние напряжения. При наличии только неферромагнитных включений

$${}_IH_c \sim \frac{K_1\delta}{I_sS}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{max},$$

а при наличии только внутренних напряжений

$${}_IH_c \sim \frac{\lambda_S\delta}{I_s}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_{max},$$

где δ и S – толщина и площадь доменной **границы соответственно**, σ – внутренние напряжения.

При задержке образования устойчивого зародыша перемагничивания коэрцитивная сила ${}_IH_c$ определяется полем старта $H_{ст}$, при приложении которого такой зародыш возникает. Поле старта сложным образом зависит от дефектной структуры материала, локальных значений констант анизотропии и величины приложенного при намагничивании поля.

В случае, когда гистерезис обусловлен необратимыми процессами вращения,

$${}_IH_c = 2K_{эф}/I_s,$$

где $K_{эф}$ – эффективная константа одноосной анизотропии, которая может приобретать различные значения, а именно: для одноосной кристаллической анизотропии – K_1, для одноосной анизотропии упругих напряжений – $3\lambda_s\sigma/2$ и для одноосной анизотропии формы, когда магнитотвердая однодоменная частица представляет собой вытянутый эллипсоид вращения с размагничивающим фактором N_A вдоль длинной оси эллипсоида и N_B вдоль его короткой оси, – $I_s^2(N_B - N_A)/2$.

Классификация магнитотвердых материалов [1]

Поскольку магнитные характеристики магнитотвердых материалов зависят от реализации того или иного механизма перемагничивания, то их классификацию удобнее всего произвести по видам анизотропии и механизмам перемагничивания. При такой классификации все магнитотвердые материалы можно разделить на три большие группы:

1. Материалы с одноосной анизотропией полей рассеяния (анизотропией формы), причина магнитного гистерезиса в которых обусловлена необратимым вращением вектора намагниченности в однодоменных частицах. К этой группе следует отнести магниты из однодоменных удлиненных частиц железа или сплава Fe–Co (ESD-магниты) и сплавы на основе Fe–Ni–Al–Co и Fe–Co–Cr.

2. Материалы с одноосной кристаллической анизотропией, причина магнитного гистерезиса в которых связана с трудностью необратимого смещения доменных границ или трудностью образования зародыша обратной намагниченности. Сюда следует отнести материалы на основе интерметаллических соединений РЗМ с 3*d*-переходными металлами и сплавы на основе Fe–Pt, Co–Pt, Mn–Al, Mn–Bi.

3. Материалы с неодноосной кристаллической анизотропией, гистерезис перемагничивания которых происходит в результате затруднения необратимого смещения доменных границ при наличии неферромагнитных включений или внутренних напряжений. К третьей группе относятся сплавы на основе Cu–Ni–Fe, Cu–Ni–Co, Fe–Co–Mo, Fe–Mo–V, Fe–Co–V и углеродистые стали с W, Cr и Co.

Магнитотвердые материалы с одноосной анизотропией полей рассеяния (анизотропией формы)

Магнитотвердые материалы на основе системы Fe–Ni–Al–Co [2]

В 1932 г. были открыты сплавы на основе Fe–Ni–Al. По своим магнитным свойствам они резко отличались от широко применявшихся в то время магнитотвердых кобальтовых сталей. Исследование фазового равновесия показало, что при температурах выше 1000 °C сплавы находятся в состоянии однофазного α-твердого раствора с кристаллической решеткой ОЦК, в котором при охлаждении происходит расслоение на две изоморфные ОЦК фазы α_1 и α_2 с очень близкими параметрами решетки (0,2868 и 0,2878 нм соответственно). Высококоэрцитивное состояние

с наилучшими магнитными свойствами ($_BH_c$ = 570 Э)* было получено в результате охлаждения с критической скоростью (около 10 °C) из состояния однофазного α-твердого раствора.

Изучение механизма и кинетики фазовых превращений показало, что высококоэрцитивное состояние формируется в процессе распада и дораспада твердого раствора. На стадии распада при температурах 875...775 °C формируется морфология структуры, состоящей из удлиненных ферромагнитных частиц с преобладающим содержанием железа, расположенных в слабомагнитной матрице на основе интерметаллического соединения NiAl. В процессе последующего дораспада при более низких температурах происходит перераспределение компонентов между фазами α_1 и α_2, в результате чего фаза α_1 обогащается железом, а фаза α_2 – никелем и алюминием. В результате этих процессов формируется структура высококоэрцитивного состояния, которая представляет собой сильномагнитные анизотропные по форме выделения фазы α_1, ориентированные в каждом кристаллите вдоль трех кристаллографических направлений <100> неферромагнитной матрицы α_2. В поликристаллическом материале в этом случае все удлиненные частицы равновероятно ориентированы в произвольных направлениях. Такие материалы являются изотропными и свойства их не очень высоки.

Существенное улучшение магнитных свойств сплавов на основе Fe–Ni–Al–Co связано с термомагнитной обработкой и созданием магнитной текстуры. Если направление магнитного поля, прикладываемого при термообработке, совпадает с одним из направлений <100> распадающегося твердого раствора, то в структуре наблюдается единственная ориентировка выделений фазы α_1 вдоль приложенного магнитного поля. Подобный эффект термомагнитной обработки реализуется в монокристаллических магнитах. В поликристаллическом материале, когда магнитное поле ориентировано произвольно относительно направлений <100> каждого кристаллита, сильномагнитные выделения фазы α_1 ориентируются вдоль некоторых направлений, расположенных между направлениями магнитного поля и <100>, ближайшего к направлению магнитного поля. В этом случае во всем поликристаллическом материале выделения фазы α_1 своими длинными осями ориентированы внутри конуса, ось которого совпадает с магнитным полем. Такие материалы являются анизотропными, и их магнитные свойства вдоль направ-

* $1\ Э = \frac{1}{4\pi}\frac{кА}{м}$.

33 – 6928

ления наведенной анизотропии существенно выше, чем во всех других направлениях.

Дальнейшее улучшение магнитных свойств сплавов на основе Fe–Ni–Al–Co связано с введением в сплавы до 5...8 % титана, увеличением содержания кобальта до 35...40 % и созданием кристаллической текстуры. Изменение состава сплавов способствовало увеличению коэрцитивной силы, а наличие кристаллической текстуры в сочетании с магнитной – увеличению магнитной энергии. Кристаллическая текстура была получена при отливке магнитов в результате направленного отвода тепла при кристаллизации. Длинные оси столбчатых кристаллов, образующиеся при направленной кристаллизации, совпадали с кристаллографическими направлениями <100>. В этих условиях термомагнитная обработка вдоль осей столбчатых кристаллов способствовала однонаправленной ориентировке выделений α_1-фазы, что приводило к одноосной анизотропии с высоким уровнем магнитной энергии и остаточной индукции.

Лучшие сплавы, которые в настоящее время имеют практическое применение в приборостроении, и их магнитные свойства приводятся в табл. 8.3.

Таблица 8.3. **Магнитные свойства сплавов на основе Fe–Ni–Al–Co**

Марка сплава	Магнитные свойства				
	B_r, Тл	$_BH_c$		$(BH)_{max}$	
		кА/м	Э	кДж/м^3	МГс · Э
Изотропные сплавы					
ЮНД4	0,50	40	500	7,2	0,9
Сплавы с магнитной текстурой					
ЮНДК24	1,25	48	600	40	5,0
ЮНДК35Т5	0,85	120	1500	40	5,0
ЮНДК38Т7	0,75	160	2000	36	4,5
Сплавы с кристаллической и магнитной текстурой					
ЮНДК25БА	1,35	64	800	64	8,0
ЮНДК35Т5БА	1,20	120	1500	80	10,0
ЮНДК38Т8А	1,00	160	2000	72	9,0
Монокристаллы					
ЮНДК25БАА	1,40	68	850	72	9,0
ЮНДК35Т5АА	1,25	120	1500	96	12,0
ЮНДК40Т8АА	1,00	160	2000	80	10,0

Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe–Cr–Co [2]

Сплавы на основе Fe–Cr–Co явились логическим развитием высококоэрцитивных сплавов с анизотропией полей рассеяния, какими были сплавы на основе Fe–Ni–Al–Co. Впервые сведения об этих сплавах появились в научной литературе в 1975 г. В соответствии с фазовой диаграммой на одном из политермических разрезов было видно, что в сплавах имеет место расслоение высокотемпературного твердого раствора на две изоморфные фазы ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$) с ОЦК решеткой. Температура начала расслоения составляет 650...680 °С, что обусловливает меньшую скорость распада и необходимость более длительных выдержек при термической обработке. В результате высококоэрцитивного распада в процессе изотермической выдержки в магнитном поле при температурах 650...630 °С и последующего многоступенчатого отпуска в интервале температур 620...550 °С формируется структура, состоящая из сильномагнитных анизотропных по форме выделений α_1-фазы, обогащенной железом и кобальтом, расположенных в неферромагнитной матрице α_2, обогащенной хромом. Роль магнитного поля при термомагнитной обработке (ТМО) заключается в создании одноосной анизотропии, связанной с ориентированным расположением удлиненных частиц α_1-фазы вдоль направления магнитного поля. В процессе многоступенчатого отпуска происходит диффузионное перераспределение компонентов между фазами α_1 и α_2, в результате чего усиливается магнитная изолированность анизотропных по форме частиц α_1-фазы.

Формирование магнитных свойств в процессе ТМО связано с асимметричной формой кривой расслоения, которая определяет область оптимальных составов сплавов. Сплавы, располагающиеся в области «гребня», имеют наиболее высокую температуру начала высококоэрцитивного распада, минимальную разницу состава фаз, образующихся при расслоении α-твердого раствора, и высокую точку Кюри. В этих условиях взаимодействие внешнего магнитного поля, приложенного при ТМО, с выделяющимися частицами α_1-фазы будет способствовать их наиболее совершенной ориентировке вдоль направления поля независимо от кристаллографических направлений. В этой области составов располагаются сплавы с изотропным эффектом ТМО.

Легирование тройных Fe–Cr–Co сплавов 3...4 % Mo увеличивает разницу параметров решеток α_1- и α_2-фаз, усиливает анизотропию формы частиц α_1-фазы и способствует увеличению коэрцитивной силы. Однако

при этом снижается эффективность термомагнитной обработки, так как частицы α_1-фазы ориентируются своими длинными осями не вдоль приложенного магнитного поля, а вдоль направлений <100>, ближайших к направлению магнитного поля.

Усилить ориентирующее действие магнитного поля при ТМО можно единственным способом, создавая кристаллическую текстуру в поликристаллическом материале с преимущественным направлением <100> всех кристаллитов, или используя монокристаллы. Такие сплавы с двойной (кристаллической и магнитной) текстурой обладают наибольшей магнитной энергией (табл. 8.4).

Магнитную текстуру в сплавах Fe–Cr–Co можно создать не только с помощью ТМО. Эти сплавы обладают достаточно высокой пластичностью, что позволяет подвергать их холодной пластической деформации с большими степенями обжатия не только в состоянии α-твердого раствора, но и на различных стадиях распада $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$. Используя одноосную холодную пластическую деформацию (волочение, экструзию, прокатку в калибрах) на промежуточной стадии формирования высококоэрцитивного состояния, можно существенно улучшить магнитные свойства сплавов. Схема деформационного старения включает три основные операции: предварительное старение, пластическую деформацию и окончательный отпуск.

В процессе предварительного старения при непрерывном охлаждении формируется структура, состоящая из сферических выделений α_1-фазы,

Таблица 8.4. **Магнитные свойства лучших сплавов на основе Fe–Cr–Co**

Марка сплава	Магнитные свойства				
	B_r, Тл	$_BH_c$		$(BH)_{max}$	
		кА/м	Э	кДж/м^3	МГс·Э
Сплав с изотропным эффектом ТМО					
15Co–22Cr–1Ti	1,56	52	650	66,4	8,3
Сплав с анизотропным эффектом ТМО					
25Co–30Cr–3Mo	1,15	72	800	40,0	5,0
Сплав с кристаллической и магнитной текстурой					
15Co–24Cr–3Mo–1,5Ti	1,54	68	850	76	9,5
Сплав после деформационного старения					
16Co–33Cr–2Cu	1,27	72	900	64	8,0
20Co–33Cr–2Cu	1,30	80	1000	88	11,0

расположенных в α_2-матрице. На этой стадии очень важно получить сферические выделения диаметром около 35 нм, что достигается правильным выбором температуры начала и конца контролируемого охлаждения и скоростью охлаждения в выбранном температурном интервале. Последующая пластическая деформация сопровождается удлинением сферических частиц α_1-фазы в направлении течения металла. При оптимальных степенях деформации около 70...75 % отношение длины вытянувшихся частиц к их диаметру составляет около 6...7, что соответствует достаточно высокой степени анизотропии формы. В процессе заключительного отпуска происходит разделение фаз по химическому составу. Таким образом, в оптимальном состоянии структура сплава состоит из удлиненных ориентированных ферромагнитных частиц α_1-фазы в неферромагнитной матрице. Этот способ получения анизотропных постоянных магнитов на основе Fe–Cr–Co с высокой магнитной энергией (табл. 8.4) позволяет исключить из технологического цикла достаточно сложную, продолжительную и энергоемкую термомагнитную обработку, что делает его достаточно привлекательным для массового производства магнитов в условиях специализированного металлургического производства.

Кристаллическую текстуру в сплавах Fe–Cr–Co можно получить несколькими способами: выращиванием монокристаллов или поликристаллических магнитов со столбчатой структурой, получением многослойных магнитов из быстрозакаленных лент и вторичной рекристаллизацией поликристаллических сплавов в условиях фазового наклепа. Первые два способа хорошо известны и широко применяются для сплавов на основе Fe–Ni–Al–Co. Третий и четвертый способы были опробованы только для сплавов Fe–Cr–Co. Постоянные магниты со слоистой структурой из сплавов Fe–Co–Cr–Mo после быстрой закалки из жидкого состояния, последующего компактирования тонкой ленты и создания кристаллической и магнитной текстуры могут обладать очень высокими магнитными свойствами (B_r = 1,65...1,78 Тл, $_IH_c$ = 160...176 кА/м и $(BH)_{max}$ = 114...119 кДж/м^3). Однако причины столь сильного увеличения магнитных свойств пока не установлены.

Другим перспективным направлением в развитии сплавов на основе Fe–Co–Cr–Mo является получение кристаллической текстуры путем вторичной рекристаллизации в условиях фазового наклепа. Для достижения этой цели необходимо решение ряда задач: установить термокинетические условия выделения высокотемпературных фаз σ и γ, изучить влияние морфологических особенностей высокотемпературного распада на величину фазового наклепа твердого раствора, выяснить влияние

фазового наклепа на механизм и кинетику вторичной рекристаллизации, установить закономерности формирования кристаллической текстуры в процессе рекристаллизации.

Развитие поисковых работ в направлении создания технологии производства поликристаллических магнитов с магнитной и кристаллической текстурой из сплавов Fe–Cr–Co является крайне актуальным, т. к. позволяет в промышленных условиях мелкосерийного металлургического производства обеспечить выпуск деформируемых анизотропных постоянных магнитов с магнитной энергией на уровне более дорогих и трудоемких в изготовлении магнитов из сплавов типа ЮНДК.

Магнитотвердые материалы с одноосной кристаллической магнитной анизотропией

Магнитотвердые сплавы в системе Mn–Al [1]

Ферромагнитные свойства сплавов Mn–Al в интервале концентраций 51...58,5 % (ат.) [68...74 % (масс.)] Mn связаны с образованием метастабильной τ-фазы с гранецентрированной тетрагональной решеткой (ГЦТ), упорядоченной по типу CuAu-I (a = 0,393 нм и c = 0,356 нм). Метастабильная τ-фаза является магнитно-одноосным ферромагнетиком с направлением легкого намагничивания вдоль тетрагональной оси и характеризуется высокой константой магнитной кристаллографической анизотропии $K_1 = 9{,}3 \cdot 10^5$ Дж/м^3, сравнительно невысокой индукцией насыщения $4\pi I_s = 0{,}69$ Тл, температурой Кюри $T_c = 380$ °С и полем анизотропии $H_A = 2K_1/I_s = 272$ кА/м (34 кЭ), которое определяет теоретический предел коэрцитивной силы по намагниченности $_IH_c$. В этих условиях теоретическое значение максимальной магнитной энергии составляет около 96 кДж/м^3 (12 МГс · Э).

Уровень магнитных свойств, полученных практически в различных сплавах Mn–Al, зависит от структурного состояния τ-фазы: ее дисперсности, относительного количества в сплаве, степени атомного порядка, типа и концентрации дефектов ее кристаллической структуры. Ферромагнитная τ-фаза может быть получена двумя путями: при охлаждении сплавов с критической скоростью (около 600 °С/мин) из однофазной ε-области (от температур выше 870 °С) или путем закалки высокотемпературной ε-фазы (с гексагональной плотноупакованной решеткой) и последующего отпуска при температурах 350...550 °С. При оптимальном составе и скорости охлаждения или температуре отпуска ε-фаза полностью превращается в метастабильную τ-фазу, которая при комнатной

температуре обладает высокой устойчивостью. Превращение ε → τ может протекать по двум механизмам. На начальных стадиях распада возникает гетерогенная структура, состоящая из упорядоченной по типу B19 ε′-фазы в ε-матрице с ближним порядком. В дальнейшем происходит образование τ-фазы из упорядоченной ε′-фазы путем сдвига атомов в плотноупакованных плоскостях (100)ε′ и (111)τ. Возникающие сдвиговые напряжения стимулируют превращение неупорядоченной ε-фазы в неупорядоченную τ-фазу с ГЦК решеткой с последующим ее упорядочением и сменой кристаллической решетки на ГЦТ. В обоих случаях при образовании упорядоченной τ-фазы превращение ε → τ происходит с изменением типа кристаллической решетки путем возникновения и роста зародышей упорядоченной фазы. Возникающая τ-фаза содержит высокую плотность дефектов кристаллического строения: дефекты упаковки, границы доменов двойниковой ориентации, антифазные границы доменов упорядочения. Различные воздействия (термическая обработка, механическое измельчение сплавов, пластическая деформация) оказывают влияние на тип и плотность дефектов кристаллического строения, что, в свою очередь, влияет на процессы перемагничивания и гистерезисные свойства сплавов.

Из всех сплавов на основе Mn–Al практический интерес представляют лишь несколько, на которых можно проиллюстрировать степень влияния различных воздействий на магнитные свойства (табл. 8.5).

Из двойных сплавов Mn–Al наилучшим сочетанием магнитных и механических свойств обладают сплавы с 71...72 % Mn (сплав 1). Эти свойства получаются после закалки и отпуска при 400...450 °С. Улучшение свойств двойных сплавов было получено в результате легирования, применения методов порошковой металлургии, специальных методов пластической деформации хрупких материалов или термомеханической

Таблица 8.5. **Магнитные свойства сплавов на основе Mn–Al**

№ п/п	Состав сплава, % (масс.)	Магнитные свойства			
		B_r, Тл	$_BH_c$, кА/м	$_IH_c$, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м^3
1	71,5Mn–28,5Al	0,24...0,28	80...96	112...136	5,6...8,0
2	72Mn–27Al–1C	0,27...0,28	96...104	–	9,6...11,2
3	72Mn–27Al–1Ti	0,30...0,35	–	400...480	36,0...36,8
4	72Mn–27Al–1Ti	0,45...0,65	160...200	240...400	36,0...48,0
5	72Mn–27Al–1C	0,70	184	–	73,6

обработки. Наиболее эффективным легирующим элементом является углерод, предельная растворимость которого в τ-фазе не превышает 1 %. Его положительное влияние на магнитные свойства (сплав 2) связывают с повышением стабильности τ-фазы и измельчением зерна исходной структуры при выделении карбидов типа Mn_3AlC. При механическом измельчении литых сплавов, когда размер частиц порошка становится сравнимым с размером зерен τ-фазы (около 10 мкм), резко увеличивается коэрцитивная сила порошковых магнитов (сплав 3), что связывают с увеличением плотности дефектов кристаллической структуры в результате пластической деформации при дроблении. Сочетание рационального легирования с пластической деформацией (с обжатием до 35 %) путем гидроэкструзии после закалки (сплав 4) или проведение термомеханической обработки на монокристалле ε-фазы в процессе отпуска при 560 °C (сплав 5) приводят к существенному увеличению остаточной индукции и магнитной энергии. Положительное влияние пластической деформации в последних двух сплавах связывают с измельчением зерна τ-фазы и созданием кристаллической текстуры, которая еще недостаточно совершенна из-за механического двойникования при деформации. Таким образом, совершенствование кристаллической текстуры в легированных сплавах можно считать основным направлением дальнейшего увеличения их магнитных свойств.

Магнитотвердые сплавы в системах **Co–Pt** *и* **Fe–Pt** [1]

Высококоэрцитивное состояние в сплавах Co–Pt обусловлено наличием в структуре упорядоченной $\gamma_{ту}$-фазы с гранецентрированной тетрагональной кристаллической решеткой (ГЦТ) и отношением $c/a \approx 0{,}979$. Фаза $\gamma_{ту}$ образуется в сплавах с 28...58 % (ат.) Co при температурах ниже 825 °C в процессе упорядочения высокотемпературной γ-фазы с ГЦК решеткой. Фаза $\gamma_{ту}$ – магнитно-одноосна с высокой константой кристаллической анизотропии $K_1 \approx 10^6$ Дж/м^3. Высокие магнитные свойства возникают в сплавах вблизи эквиатомного состава после охлаждения из однофазной γ-области с некоторой критической скоростью (1...5 °C/с) и последующего отпуска при 650 °C. Структура сплавов в этом состоянии характеризуется смесью высокоанизотропных частиц $\gamma_{ту}$-фазы и частиц γ-фазы с высокой намагниченностью насыщения. Из анализа кривых крутящего момента можно предполагать, что высокая коэрцитивная сила обусловлена, главным образом, большой константой одноосной анизотропии $\gamma_{ту}$-фазы и ее перемагничиванием путем вращения вектора намагниченности.

Лучшие свойства ($B_r = 0{,}79$ Тл, $_BH_c = 316$ кА/м и $(BH)_{max} = 94$ кДж/м^3) были получены на поликристаллическом сплаве с 25 % (масс.) Co. Использование монокристаллических магнитов позволяет получать вдоль направления [111] магнитную энергию до 112 кДж/м^3 (более 14 МГс · Э) при коэрцитивной силе $_IH_c$ до 560 кА/м (7000 Э). Высокие магнитные свойства могут быть получены также на двойных сплавах Fe–Pt и Fe–Pd. В результате сочетания холодной пластической деформации с последующим отпуском на сплавах Fe–Pt получена магнитная энергия до 80 кДж/м^3, а на сплавах Fe–Pd – до 30 кДж/м^3.

Высокие магнитные свойства могут быть получены также на сплавах Co–Pt и Fe–Pt, находящихся в однофазном состоянии при размерах кристаллитов упорядоченной $\gamma_{ту}$-фазы не менее 0,1 мм, образующихся на поздних стадиях упорядочения. В результате упорядочения γ (ГЦК) → $\gamma_{ту}$ в $\gamma_{ту}$-фазе возникает специфическая полидвойниковая микроструктура, которая представляет собой полидвойниковые пластины толщиной до 0,5 мкм, состоящие из кристаллических микродоменов (С-доменов) двойниковой ориентации толщиной 10...100 нм. Соседние С-домены в полидвойниковых пластинах сопрягаются друг с другом по одной из шести плоскостей типа {110}, образуя двойниковые когерентные границы. При этом тетрагональные оси (являющиеся осями легкого намагничивания) в соседних С-доменах разориентированы на угол 90°. Регулярной двойниковой микроструктуре соответствует регулярная магнитная доменная структура. С-домены одновременно являются магнитными микродоменами, разделенными малоподвижными 90-градусными доменными границами. Кроме того, внутри кристаллических С-доменов возникает макродоменная магнитная структура со 180-градусными доменными границами. В результате взаимодействия доменных границ двух типов смещение 180-градусных границ происходит в достаточно больших полях, что и обусловливает высокие значения коэрцитивной силы в сплавах с однофазной структурой. С реализацией регулярной структуры полидвойниковых кристаллов связано высококоэрцитивное состояние, полученное на сплаве Fe с 38,5 % (ат.) Pt после длительного отпуска (около 100 ч) при 500 °C: $B_r = 1{,}08$ Тл, $_BH_c = 340$ кА/м, $(BH)_{max} = 159$ кДж/м^3.

Высокая пластичность и коэрцитивная сила сплавов этой группы позволяет изготавливать из них детали любой конфигурации и размеров (включая проволоку и фольгу микронных толщин) для сверхминиатюрных магнитных систем с отношением высоты к диаметру меньше единицы. Однако высокая стоимость сплавов и появление магнитотвердых материалов на основе интерметаллических соединений РЗМ с более

высокими магнитными свойствами значительно снизило интерес к их исследованию и практическому использованию в качестве постоянных магнитов. Тем не менее в последние годы стали появляться работы, в которых исследуются структура и свойства тонких пленок, легированных Zr, Ag, Nb и другими элементами, напыленных на различные подложки, свойства композиционных многослойных пленок и наночастиц [3]. На тонких напыленных пленках $Fe_{50}Pt_{49,2}Nb_{0,8}$, состоящих из упорядоченной $\gamma_{ту}$-фазы и неупорядоченной γ-фазы, получены высокие магнитные свойства: $B_r = 1{,}22$ Тл, $_BH_c = 345$ кА/м, $(BH)_{max} = 245$ кДж/м^3. Столь высокие свойства связывают с нанокристаллическим строением пленок и межзеренным взаимодействием между $\gamma_{ту}$- и γ-фазами. Подобные пленки являются прекрасным материалом для сверхплотной перпендикулярной магнитной записи.

Магнитотвердые материалы на основе соединений редкоземельных металлов и 3d-переходных металлов

Трудно переоценить тот революционный скачок в области магнитотвердых материалов, который произошел при появлении новых материалов для постоянных магнитов на основе соединений редкоземельных и 3*d*-переходных металлов. После появления в конце 60-х годов в российской периодической литературе по химии неорганических материалов сообщения о новых соединениях, обладающих необычайно большой кристаллической магнитной анизотропией, были опубликованы тысячи работ по исследованию магнитных свойств этих соединений. В 70-х годах К. Стрнатом была запатентована технология получения спрессованных порошковых магнитов из соединения $SmCo_5$. По предлагаемой технологии сплав стехиометрического состава измельчался до среднего размера частиц около 5 мкм (практически монокристаллического), что приводило к значениям коэрцитивной силы до 15 кЭ (в 5–10 раз более ранее достигнутых), затем порошок уплотнялся в присутствии магнитного поля для получения кристаллической текстуры, позволяющей получить остаточную индукцию 9...10 кГс. Максимальная магнитная энергия достигла значения 18 МГс · Э.

В производстве постоянных магнитов произошел переход от литейной технологии к порошковой металлургии. Но изменились не только технологические приемы достижения высоких магнитных характеристик, принципиально расширились представления о природе высококоэрцитивного состояния, процессах перемагничивания и возникла возможность новых технических решений, в частности, использование метода закалки из жидкого состояния, водородное диспергирование, применение способов интенсивной пластической деформации. Впервые появились пленочные постоянные магниты из этого соединения.

Существенным шагом в развитии технологии этого класса магнитов явилось использование спекания предварительно спрессованных и текстурованных заготовок. Использование жидкофазного (с наличием жидкой фазы), а позднее и твердофазного спекания повышало плотность магнитов, соответственно, плотность магнитного потока, в результате чего максимальная магнитная энергия магнитов достигает 20 МГс · Э.

Спеченные постоянные магниты на основе соединения $SmCo_5$

Получение сплава возможно или выплавкой в вакуумных индукционных печах их чистых компонентов, или методом прямого восстановления из оксидов. При обоих методах получения порошок перед прессованием промывается и просушивается. Средний размер частиц порошка 1...5 мкм. Порошок текстуруется в магнитном поле с дополнительным уплотнением в режиме всестороннего сжатия. Спекание заготовок проводится при температуре 1120...1180 °С в течение 30...60 мин. Возможны комбинации смесей порошка для проведения жидкофазного или твердофазного спекания. Термическая обработка заключается в охлаждении заготовок с температуры спекания до 850...950 °С со скоростью 1,5 °С/мин, выдержке 15...30 мин и дальнейшем охлаждении со скоростью выше 150 °С/мин. Режим термообработки обусловлен метастабильностью соединения $SmCo_5$. Спекание и термообработку проводят в среде инертного газа. В качестве легирующих элементов используется лантан, вводимый как раскислитель. Для повышения остаточной индукции соединение $SmCo_5$ легируется празеодимом до соотношения $Sm_{0,5}Pr_{0,5}Co_5$. По ГОСТ 21559–76 регламентировано производство сплавов, указанных в табл. 8.6.

Таблица 8.6. Магнитные характеристики сплавов на основе РЗМ

Сплав	Состав, %		B_r, Тл	$_BH_c$, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м^3
	Sm	Sm + Pr			
КС37	36,0...38,5	–	0,77	540	110
КС37А	35,0...38,5	–	0,82	560	130
КСП37	–	36,0...38,5	0,85	520	130
КСП37А	–	36,0...38,5	0,90	500	145

Существенным недостатком магнитов на основе $SmCo_5$ является большой, по сравнению с литыми магнитами системы Fe–Co–Ni–Al, температурный коэффициент магнитной индукции (ТКИ) в интервале температур 20...100 °С, а именно, 0,036...0,043 %/°С. В настоящее время разработаны композиции, в которых Sm замещается частично на тяжелые РЗМ, образующие с Co ферромагнетик с положительным ТКИ. На магнитах из сплава $Sm_{0,575}Gd_{0,425}Co_5$ ТКИ равен 0,0015 %/°С в интервале 0...100 °С при $B_r = 0{,}635$ Тл, ${}_BH_c = 454$ кА/м, $(BH)_{max} = 74{,}4$ кДж/м³.

Изоморфно-распадающиеся сплавы для постоянных магнитов на основе РЗМ

С целью повышения стабильности магнитных свойств используется тройная система Sm–Co–Cu. Введение меди приводит к реализации в сплаве изоморфного распада. В материалах этого типа высококоэрцитивное состояние обусловлено закреплением доменной стенки на мелких, соизмеримых с толщиной доменной стенки, включениях второй фазы. Легирование тройных сплавов Sm–Co–Cu железом и цирконием и изменение соотношения РЗМ и переходного металла от RCo_5 в сторону R_2T_{17} привели к созданию материала по магнитным характеристикам выше $SmCo_5$ и с высокой температурной стабильностью.

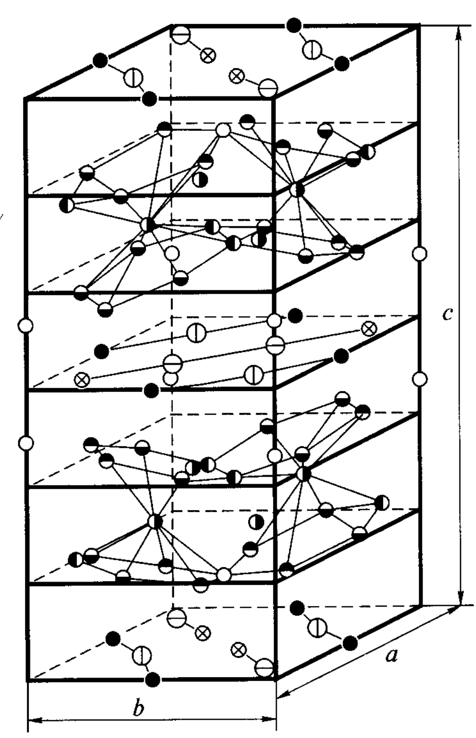
Сплав $Sm(Co_{0,68}Cu_{0,1}Fe_{0,2}Zr_{0,02})_{7,4}$ имеет: $B_r = 1{,}06$ Тл, ${}_BH_c = 760$ кА/м, $(BH)_{max} = 225$ кДж/м³ при ТКИ в интервале температур 20...100 °С, равный 0,02 %/°С.

Развитие многокомпонентных сплавов на основе РЗМ привело к существенному видоизменению технологии производства дисперсионно-твердеющих сплавов и приблизил ее к таковой для спеченных магнитов, поскольку измельчение и спекание позволяют получить наиболее однородную и мелкозернистую структуру. Проведение после спекания термической обработки в виде серии отпусков при температурах 600...800 °С позволяет получить мелкодисперсные (толщиной порядка 100 ангстрем) однородные по размерам и плотности расположения выделения второй фазы.

Спеченные магниты на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$

Этапом в разработке магнитотвердых материалов было сообщение в 1984 г. о новом соединении $Nd_2Fe_{14}B$, из которого были получены постоянные магниты с энергией более 30 МГс · Э. Здесь необходимо отметить следующие обстоятельства: к моменту появления первых сведений о соединении $Nd_2Fe_{14}B$ были изучены практически все системы

РЗМ–3*d*-переходные, но свойств, более высоких, чем для соединения $SmCo_5$, получено не было. Тому имелись причины: из соединений типа RCo_5 только у соединения $SmCo_5$ была самая высокая константа магнитной анизотропии. Из соединений типа R_2Co_{17} у соединения с самарием была самая высокая намагниченность насыщения, но константа анизотропии была меньше, чем у $SmCo_5$, что не давало возможности получить высокое значение коэрцитивной силы. Почти все соединения РЗМ с железом, хотя и имели более высокое значение намагниченности, характеризовались отрицательным значением констант анизотропии, что исключало их использование как материала для постоянных магнитов. Использование в качестве третьего элемента соединения металлоида бора существенно изменило картину. Соединение $Nd_2Fe_{14}B$ имеет сложную тетрагональную решетку (рис. 8.3). Каждый атом бора расположен в тригональной призме, образованной атомами железа. Изменение межатомных расстояний между атомами железа привело к увеличению намагниченности соединения, а наличие тетрагональной кристаллической структуры – к появлению положительной одноосной магнитной анизотропии. Намагниченность насыщения соединения равна 1,6 Тл, температура Кюри 585 К, поле анизотропии 80 кЭ.



●Fe *c*; ○Fe *e*; ◐Fe j_1; ◑Fe j_2; ⊖Fe k_1; ⊖Fe k_2; ⊗B*g*; ⦶Nd *f*; ⊖Nd *g*

Рис. 8.3. Кристаллическая структура соединения $Nd_2Fe_{14}B$

Высококоэрцитивное состояние обусловлено трудностью образования зародышей с обратным направлением вектора намагниченности в мелких монокристаллических частицах. Как по природе высококоэрцитивного состояния, так и по технологии изготовления сплав является аналогом соединения $SmCo_5$. Вопрос уменьшения температурного коэффициента индукции решается, так же как и в случае $SmCo_5$, легированием тяжелыми РЗМ. В настоящее время в России налажен на

ряде предприятий серийный выпуск магнитов этой системы. Магнитные свойства выпускаемых магнитов регламентируются техническими условиями отраслей или предприятий.

На сплавах этой системы получены рекордные для настоящего времени значения максимальной магнитной энергии – более 400 кДж/м^3 (50МГс·Э). В табл. 8.7 приведены свойства всех типов магнитов на основе соединений РЗМ фирмы «Vacuumschmelze» (ФРГ), наиболее представительной из производителей данных магнитов.

Таблица 8.7. **Свойства магнитов на основе соединений РЗМ**

Сплав	Марка	B_r, Тл (кГс)	$_jH_c$, кА/м (кЭ)	$_BH_c$, кА/м (кЭ)	$(BH)_{max}$, кДж/м^3 (МГс·Э)	ТКИ, %/°С (20...100 °С)
На основе Nd–Fe–B	Vacodim 335 HR	1,30 (13,0)	1120 (14)	980 (12,3)	320 (40)	–0,11
	Vacodim 510 HR	1,41 (14,1)	1030 (13)	980 (12,3)	385 (48)	–0,11
	Vacodim 362 HR	1,33 (13,3)	1360 (15)	1010 (12,7)	340 (43)	–0,10
	Vacodim 370 HR	1,23 (12,3)	1760 (21)	930 (11,7)	285 (36)	–0,10
	Vacodim 383 HR	1,28 (12,8)	1670 (21)	980 (12,3)	320 (40)	–0,10
	Vacodim 396 HR	1,22 (12,2)	2070 (26)	930 (11,7)	285 (36)	–0,10
	Vacodim 400 HR	1,16 (11,6)	2470 (31)	880 (11,1)	255 (32)	–0,10
Sm_2Co_{17}	Vacomax 240 HR	1,12 (11,2)	800 (10)	730 (9,2)	240 (30)	–0,030
	Vacomax 225 HR	1,10 (11,0)	2070 (26)	820 (10,3)	225 (28)	–0,030
$SmCo_5$	Vacomax 200 HR	1,01 (10,1)	1500 (19)	755 (9,5)	200 (25)	–0,040
	Vacomax 170 HR	0,95 (9,5)	1800 (22,5)	720 (9,0)	180 (23)	–0,040
	Vacomax 145 HR	0,90 (9,0)	2400 (30)	660 (8,3)	160 (20)	–0,040

В рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» в проекте, выполняемом в Московском государственном институте стали и сплавов по теме: «Закономерности структурообразования и формирования свойств постоянных магнитов на основе систем Nd–Fe–B, Fe–Co–Cr и SrO–Fe_2O_3» (руководители – проф., к. т. н. Б.А. Самарин, с. н. с., к. ф.-м. н. В.П. Менушенков), исследованы особенности технологии производства постоянных магнитов из сплавов системы Nd–Fe–B. Результаты исследований вошли в материалы, оформленные в виде изобретения.[1]

[1] Пат. № 2174261 от 27.11.2001. А.Г. Савченко, В.П. Менушенков, А.С. Лилеев «Материал для редкоземельных постоянных магнитов и способ его получения».

Быстрозакаленные сплавы на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$

Введение бора – элемента, способствующего аморфизации сплавов, привело к новому технологическому решению: получать мелкокристаллическую структуру материала посредством аморфизации и кристаллизационного отжига. Охлаждение расплава на водоохлаждаемом барабане позволяло достичь скорости охлаждения до 10^6 К/с и получить сплав в аморфном состоянии. Схема установки для получения быстрозакаленного материала представлена на рис. 8.4. Дальнейшее использование получаемого полупродукта может осуществляться по двум технологическим схемам.

Первая схема использования полупродукта быстрозакаленного материала. Полученные ленточки или чешуйки дополнительно измельчают под прессом, затем в результате нагрева проводят кристаллизацию аморфной фазы, добиваясь нанокристаллического размера кристаллитов. В результате возникновения микрокристаллической структуры коэрцитивная сила такого порошка возрастает практически с нулевого значения до 12...16 кЭ (960...1280 кА/м). Но поскольку частицы порошка после измельчения относительно крупные – до десятков микрометров, такие частицы после кристаллизации являются поликристаллическими и их невозможно текстуровать в магнитном поле. Такой порошок используют для изготовления так называемых магнитопластов. Порошок пропитывают связующим веществом и после затвердевания получают изотропные по магнитным свойствам постоянные магниты. В качестве связующего вещества применяют цинк, эпоксидные смолы, резину. Преимуществами такой технологии являются: относительная экономичность (отсутствие таких технологически сложных операций, как текстурование в магнитном поле, гидростатическое уплотнение, спекание и сложная термическая обработка), возможность получения магнитов любой конфигурации и, наконец, возможность получения при завершающем намагничивании многополюсной системы. Последнее очень важно для производства различного вида электромеханических устройств. В настоящее время разработаны намагничивающие устройства, позволяющие получить до 64 полюсов на магнитах кольцевой формы. Схемы намагничивания изделий различной формы представлены на рис. 8.5.

Описанная технология получения магнитотвердых порошков и магнитопластов на их основе получила в недавнее время весьма специфическое расширение. С целью повышения намагниченности насыщения и, как следствие, остаточной индукции, при быстрой закалке из жидко-

го состояния использован сплав, обогащенный за счет неодима железом. Согласно диаграмме состояния, полному затвердеванию сплавов этого состава предшествует перитектическая реакция с участием железа, поэтому в результате быстрого охлаждения или последующей кристаллизации из аморфного состояния получается смесь нанокристаллических частиц соединения $Nd_2Fe_{14}B$ и железа. Удивительным является тот факт, что при наличии изотропной поликристаллической структуры у полученного порошка и у магнитов из него отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения больше 0,5, что не должно быть у одноосного ферромагнетика. В настоящее время существует несколько гипотез, объясняющих эту аномалию. Одна из них предполагает, что происходит подмагничивание частиц магнитомягкого железа как миниатюрными магнитиками частицами магнитотвердого соединения

Рис. 8.4. Схема установки для получения быстрозакаленных сплавов методом спиннингования по одновалковой схеме:
1 – камера, заполненная аргоном; *2* – тигель с расплавленным металлом; *3* – индуктор; *4* – закалочный валок; *5* – система создания в тигле избыточного давления

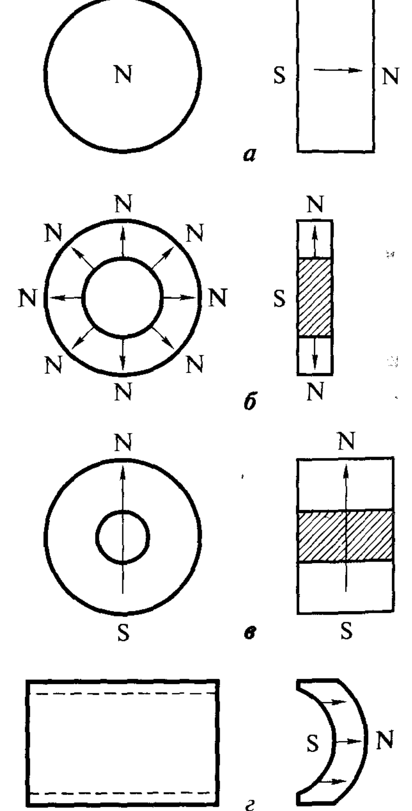


Рис. 8.5. Схемы намагничивания изделий: аксиальное (*а*), радиальное (*б*), диаметральное (*в*), диаметральное или радиальное (*г*). Фас (*I*), профиль (*II*)

$Nd_2Fe_{14}B$. Другая гипотеза основана на предположении, что когерентно связанные нанокристаллические частицы соединения $Nd_2Fe_{14}B$ и железа взаимодействуют на уровне электронной структуры с возникновением на границе общего обменного взаимодействия, которое приводит к затруднению перемагничивания частиц железа.

В проекте «Структура и свойства магнитных материалов из сплавов Nd–Fe–B с магнитной энергией до 50 МГц · Э» раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы», выполняемом в Московском авиационном институте (руководители – с.н.с., к. ф.-м. н. Е. В. Миляева, проф., д.т.н. Ю.Д. Ягодкин), разработана методика определения размера кристаллитов и исследованы структурные характеристики, а также магнитные свойства порошков нанокристаллических сплавов Nd–Fe–B в зависимости от технологических факторов с целью дальнейшего совершенствования технологического процесса изготовления сплавов для постоянных магнитов. С помощью разработанных методик фазового анализа, определения размера кристаллитов и среднеквадратичной микродеформации исследованы нанокристаллические сплавы на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$, изготовленные различными способами и по различным режимам. Определено структурное состояние, которое обеспечивает наивысшие магнитные свойства порошков. Полученные результаты являются базой для создания промышленных методов контроля структурного состояния сплавов Nd–Fe–B для постоянных магнитов и разработки технологических рекомендаций по их совершенствованию.

Вторая схема использования полупродукта быстрозакаленного материала. Полученный аморфный полупродукт подвергают горячей пластической деформации, в результате которой происходит не только кристаллизация мелких частиц, но и возникает кристаллическая текстура в заготовке. Направление кристаллографических осей текстуры напрямую связано с видом пластической деформации. Например, при горячей прокатке по такой технологии получены магниты с $(BH)_{max}$ = 400 кДж/м^3, B_r = 1,36 Тл, $_BH_c$ = 1000 кА/м. Эта технология позволяет, используя экструдирование через кольцевую щель, получать магниты с радиальной текстурой и высокими свойствами вдоль радиуса кольцевого магнита: $(BH)_{max}$ = 29,8 МГс · Э при B_r = 11,2 Тл и $_BH_c$ = 10,5 кЭ. Получение кристаллической текстуры в радиальном направлении – трудно управляемый процесс, и фактически предложенное решение является единственным для получения таких магнитов. На рис. 8.6 представлена схема горячей экструзии, позволяющая получить магниты с острой радиальной текстурой, обеспечивающей высокие магнитные характеристики.

34 – 6928

Принципиально новое решение по получению и использованию быстрозакаленного полупродукта предложено в результате работы по проекту «Разработка технологии изготовления суперэнергоемких магнитотвердых материалов из страйпированных сплавов системы РЗМ–3*d*-металл–бор» (руководитель – проф., д. ф.-м. н. Н. В. Кудреватых), осуществляемому в НИИ физики и прикладной математики при Уральском государственном университете в рамках подпрограммы «Новые материалы». Цель проекта – создание технологии изготовления магнитотвердых материалов на основе сплава Nd–Fe–B с использованием операции страйпирования. Создана установка для получения быстрозакаленных редкоземельных сплавов по методу спиннингования, позволившая увеличить выход закаливаемого материала за одну операцию до 200 г. Установка отличается тем, что жидкий расплав выливается (инжектируется) не на внешнюю (как у аналогов), а на внутреннюю поверхность закалочного барабана, и затвердевший сплав получается в виде тонкой полосы (страйпирование сплава).

Установлено, что «низконеодимовые» страйпированные сплавы даже при относительно низких скоростях закалки $V_з$ содержат существенно меньшее количество фазы α-Fe по сравнению с исходным сплавом и практически одинаковое количество примесных элементов (O ~ 0,01...0,02 %; C ~ 0,02...0,04 %; N ~ 0,007...0,01 %). Последнее указывает на факт «высокой чистоты» разработанной процедуры страйпирования.

Проведена апробация страйпированных сплавов в стандартном технологическом процессе изготовления металлокерамических магнитов. Полученные результаты указывают на перспективность применения метода страйпирования при решении задачи реализации суперэнергоемкости в таких материалах ($(BH)_{max}$ ~ 50 МГс·Э), поскольку впервые удалось достигнуть значений B_r > 13 кГс и $_IH_c$ > 7 кЭ для магнитов из сплава, у которого в исходном состоянии $_IH_c$ не достигала более 3 кЭ. Дальнейшие усилия по повышению энергоемкости магнитов из страйпированных сплавов были сосредоточены на способах повышения степени кристаллической текстуры. Установлено, что способ свободного спекания намагниченного сильным импульсным полем порошка является наиболее эффективным и будет применяться в дальнейшей работе.

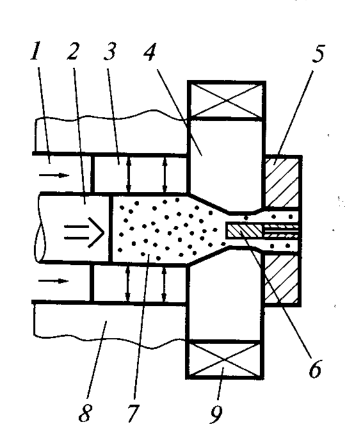


Рис. 8.6. Вид в разрезе приспособления для экструдирования:
1 – наружная полость; *2* – внутренняя полость; *3* – промежуточная среда для создания радиального давления; *4* – пресс-форма (штамп); *5* – наружная металлическая форма; *6* – фиксированный сердечник; *7* – заготовка; *8* – контейнер; *9* – нагреватель

Характеризуя сегодняшнее состояние технологии изготовления постоянных магнитов из соединений РЗМ, нельзя не остановиться на еще одном технологическом решении, которое могло возникнуть только в результате использования редкоземельных металлов. Речь идет о методе измельчения сплава посредством его насыщения водородом и последующей дегазации, так называемом «водородном диспергировании». В технической литературе этот процесс обозначается HDDR (hydrogenation, disproportionation, desorbtion and recombination). Насыщение водородом при температуре 650...680 °С приводит к образованию гидридов металлов, в первую очередь, гидрида неодима. Так как гидриды металлов имеют другую кристаллическую структуру и удельный объем, то исходный сплав рассыпается в мелкодисперсный порошок. Вакуумирование полученного порошка при высокой температуре 800...900 °С приводит к удалению из него водорода и восстановлению соединения $Nd_2Fe_{14}B$. Реакция процесса может быть записана следующим образом:

$$Nd_2Fe_{14}B + (2 \pm x)H_2 \rightleftarrows 2NdH_{2\pm x} + 14Fe \pm \Delta H.$$

В последнее время появилось значительное число вариаций этого процесса, в том числе возможность проведения его при одной температуре с изменением во времени давления [5]. Показано, что такой способ измельчения, во-первых, приводит к меньшей дефектности частиц, так как процесс измельчения происходит по определенным кристаллографическим плоскостям когерентной связи образующихся фаз, во-вторых, порошок при таком способе получения более однороден по размеру частиц.

В рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» были проведены поисковые работы по созданию и использованию принципиально новых подходов к решению технологических проблем. Уфимским государственным авиационным техническим университетом и Институтом физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург) в проекте «Массивные наноструктурные магнитные материалы» для получения постоянных магнитов системы R–Fe–B (где R – Nd, Pr) использованы методы интенсивной пластической деформации (ИПД).

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) под высоким давлением (рис. 8.7, *а*) на сплавы R–Fe–B различного состава. Показано, что при ИПДК основная фаза $R_2Fe_{14}B$

измельчается до нанометровых размеров, а затем распадается на аморфную фазу и нанокристаллическую фазу α-Fe с размером зерен ($d_{ср}$) 10...15 нм. Отжиг деформированных образцов при температурах 500...700 °С приводит к обратной кристаллизации фазы $R_2Fe_{14}B$ из продуктов распада с формированием высококоэрцитивной нанокристаллической структуры. Интенсивной пластической деформации был подвергнут аморфный быстрозакаленный сплав состава $Nd_2Fe_{14}B$. Обнаружено, что в результате ИПДК из аморфной фазы выделилась фаза α-Fe. Таким образом, ИПДК формирует в исходном аморфном и исходном крупнозернистом сплавах схожие структурные состояния.

Метод ИПДК позволяет получить только малые дисковые образцы толщиной около 0,1 мм и диаметром 10 мм, тогда как метод равноканального углового прессования (РКУП) позволяет получать массивные образцы. Метод РКУП заключается в многократном продавливании массивных цилиндрических заготовок через два канала одного диаметра, пересекающихся под определенным углом Φ – обычно 90° или 110° (рис. 8.7, *б*).

Исходным материалом для РКУП служили предварительно гомогенизированные при 1000 °С слитки сплавов $Pr_xFe_{93-x}B_{5,5}Cu_{1,5}$, где $x = 16...20$. Диаметр исходных слитков был 13 мм, длина – 110 мм. Для предотвращения окисления при горячем РКУП слитки помещались в металлические оболочки. Варьировались температура РКУП ($T_р$), количество циклов РКУП – от 1 до 3, угол Φ оснастки РКУП составлял 110°.

Даже один цикл РКУП при Φ = 110° приводит к измельчению зерна сплава $Pr_{20}Fe_{73}B_{5,5}Cu_{1,5}$ более чем в пять раз относительно исходного

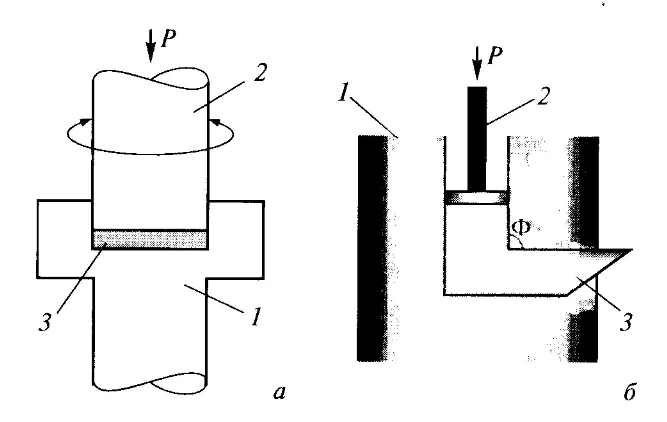


Рис. 8.7. Схемы интенсивной деформации кручением под высоким давлением (*а*) и равноканального углового прессования (*б*):
1 – матрица; *2* – пуансон; *3* – образец

размера – до $d_{ср}$ 5...7 мкм, и к значительному росту H_c. Понижение $T_р$ до 600 °С, увеличение количества циклов приводят к дальнейшему уменьшению размера зерна сплава до $d_{ср}$ = 3 мкм. Наибольшее значение коэрцитивной силы до 1,5 МА/м (18,25 кЭ) в сплаве $Pr_{20}Fe_{73,5}B_5Cu_{1,5}$ достигнуто при трех циклах РКУП при $T_р$ = 600 °С.

Измерения показали, что в результате РКУП формируется некоторая текстура вдоль одного из диаметров образца-цилиндра. Величина B_r лучших образцов сплава $Pr_{20}Fe_{73.5}B_5Cu_{1.5}$ после РКУП и отжига достигла 0,9 Тл. Можно предположить, что последующая горячая осадка РКУП-образцов позволит дополнительно повысить текстуру и соответственно B_r.

Известно, что РКУП позволяет измельчить зерно в различных металлах и сплавах до $d_{ср}$ = 1...0,5 мкм, и возможно, в перспективе удастся методом РКУП еще сильнее измельчить и структуру сплавов R–Fe–B, и еще более повысить их гистерезисные характеристики. Методом РКУП возможно получение заготовок большого масштаба. Уже сейчас имеется оснастка и опыт получения, например, РКУП образцов Ti диаметром до 60 мм, длиной до 200 мм. Таким образом, метод РКУП может иметь коммерческий интерес для получения R–Fe–B-магнитов.

Нитриды соединений РЗМ как перспективные материалы для постоянных магнитов

Появление соединения $Nd_2Fe_{14}B$ резко расширило поиск новых материалов для постоянных магнитов не только в виде различных композиций РЗМ–переходные металлы, но и в виде фаз внедрения на базе этих соединений. В настоящее время уже исследовано большое количество различных фаз внедрения, что позволяет сделать общие выводы. Углерод в данных соединениях является аналогом бора, но, как правило, снижает магнитные характеристики соединения, уменьшая намагниченность насыщения и поле анизотропии. Водород тоже снижает магнитные характеристики материалов. Поэтому большое внимание сейчас уделяется соединениям с азотом. Здесь следует остановиться на одной особенности соединений с азотом. Атомы азота, имея несферическую форму электронных оболочек, очень существенно влияют на магнитную кристаллическую анизотропию соединений. Этот факт важен для соединений РЗМ с железом, так как в этих соединениях чаще всего реализуется плоская анизотропия, т. е. направления легкого намагничивания лежат в плоскости, в результате чего такой материал не представляется перспективным для изготовления постоянных магнитов. Введение в соединение азота приводит к возникновению одноосной магнитной кри-

сталлической анизотропии. Примером такого влияния азота является соединение Sm_2Fe_{17}. Соединение Sm_2Fe_{17} имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру типа Th_2Zn_{17} с параметрами кристаллической решетки в гексагональных осях: $a = 0{,}8534$ нм, $c = 1{,}243$ нм, $c/a = 1{,}457$. Температура Кюри соединения по различным источникам составляет 353...383 К, намагниченность насыщения 1,0 Тл. Магнитная кристаллическая анизотропия носит плоскостной характер. Введение азота до соотношения $Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}$ (δ колеблется от 0,2 до 0,4) сохраняет кристаллическую решетку, увеличивая ее тетрагональность, повышает температуру Кюри до 753 К и намагниченность насыщения до 1,5 Тл. Кроме того, увеличение тетрагональности решетки приводит к появлению одноосной магнитной кристаллической анизотропии с полем анизотропии приблизительно 80 кЭ. Таким образом, получаемый нитрид уже является перспективным материалом для изготовления из него постоянных магнитов. Из литературы известна следующая технология получения постоянных магнитов из этого соединения [4]. Порошок соединения Sm_2Fe_{17} насыщают газообразным азотом при температуре 620...650 °С под давлением около 100 кПа. При этом идет следующая реакция азотирования:

$$2Sm_2Fe_{17} + (3 - \delta)N_2 \rightarrow 2Sm_2Fe_{17}N_{3-\delta}.$$

Возникающая нитридная фаза метастабильна и при нагреве выше 720 °С распадается по реакции $Sm_2Fe_{17}N_3 \rightarrow 2SmN + Fe_4N + 13Fe$. Однако эта реакция подавляется при низких температурах из-за малой диффузионной подвижности атомов железа.

В литературе имеются сведения, что порошок перед азотированием измельчают, используя HDDR-процесс. После азотирования дальнейший технологический процесс получения магнитов состоит из дополнительного измельчения, повышающего коэрцитивную силу, текстурования порошка в магнитном поле и закрепления в связующем веществе. В качестве последнего часто используется цинк. Промышленной технологии в настоящее время нет, но лабораторные образцы достигают следующего уровня свойств: ${}_IH_c$ – до 2,3 МА/м (29,32 кЭ), B_r до 0,77 Тл, $(BH)_{max}$ до 102 кДж/м^3. Текстурирование несущественно повышает остаточную индукцию, что остается сложной технической проблемой.

В последнее время много внимания уделяется изучению магнитных свойств нитридов соединений, имеющих стехиометрию $RFe_{12-x}(Ti, Mo)_xN_y$ и $R_3Fe_{29-x}(V, Cr, Ti)_xN_y$, в этих формулах x меняется от 2,0 до 4,0; y – от 3,0 до 4,3; R – редкоземельный металл.

В рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана осуществлялась работа по проекту «Повышение эксплуатационных свойств магнитных функциональных материалов при газобарическом легировании» (руководители – проф., д. т. н. В.С. Крапошин, к. т. н. А.В. Омельченко), ориентированному на новое технологическое решение получения нитридов Sm_2Fe_{17}. Целью исследования явилось изучение структуры и магнитных свойств нитридов Sm_2Fe_{17}, полученных с использованием метода газобарического азотирования, определение оптимальных параметров синтеза и изучение влияния размеров частиц на магнитные характеристики синтезированных нитридов. Азотирование порошков Sm_2Fe_{17} осуществляли изобарно-изотермическим отжигом в атмосфере молекулярного азота при фиксированных давлениях из интервала 20,0...120,0 МПа и температурах 300...600 °С. Время азотирования от 10 мин до 1 ч.

Обнаружено, что при газобарическом азотировании соединения Sm_2Fe_{17} в образцах с высоким содержанием азота реализуются две температуры Кюри: $T_{c2} = 753 \pm 10$ К и $T_{c1} = 453 \pm 10$ К. Высказано предположение, что это обусловлено существованием фаз с разными позициями азота в решетке Sm_2Fe_{17}. Нитрид $Sm_2Fe_{17}N_{2,5}$ стабилен в интервале температур 120...330 °С при последовательном нагреве без выдержки до заданной температуры.

Порошки образцов, содержащие наибольшее количество азота, были подвергнуты дополнительному измельчению, что привело к увеличению коэрцитивной силы порошка до 76 кА/м. Дальнейшее уменьшение размеров частиц дает значительное увеличение коэрцитивной силы. Так, после дополнительного измельчения коэрцитивная сила возросла до 570 кА/м (7,2 кЭ).

Пленочные постоянные магниты

Перспективное направление, заключающееся в получении магнитотвердых пленок, характеризуется возможностью расширения диапазонов получения и применения готовой продукции. Миниатюризация постоянного магнита позволяет уменьшить приборное или исполнительное устройство, основой которого является постоянный магнит. Первые попытки получить постоянные магниты пленочной конфигурации относятся к 1990-м годам, когда ионно-плазменным напылением были получены пленки $SmCo_5$. Использование полученных пленок было ограничено отсутствием у них кристаллической текстуры. Основная техническая проблема пленочного магнита состоит в том, что необходимо

получить достаточно интенсивное магнитное поле в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Такое геометрическое соотношение между направлением вектора намагниченности и минимальным размером (толщиной) пленки является энергетически очень невыгодным. Размагничивающее поле пленки, возникающее из-за наличия на поверхности магнитных зарядов, как бы разворачивает силовые линии магнитного поля в плоскость пленки и составляющая поля в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, мала. Преодолеть эту ситуацию можно, только создав в пленке кристаллическую текстуру, при которой оси легкого намагничивания кристаллитов будут направлены перпендикулярно плоскости пленки. Кроме того, необходимо обеспечить в кристаллитах высокое значение коэрцитивной силы для противостояния перемагничиванию под воздействием размагничивающих полей. Этим требованиям удовлетворяет соединение $Nd_2Fe_{14}B$, которое склонно к образованию направленной кристаллической текстуры при затвердевании и обладает высоким значением магнитной кристаллической анизотропии.

В проекте «Постоянные пленочные магниты на основе сплава Nd–Fe–B», выполняемом в Московском государственном институте стали и сплавов (руководитель – проф., д. ф.-м. н. А.С. Лилеев), методом ионно-плазменного распыления получены магнитотвердые пленочные магниты толщиной 30...300 мкм с магнитной энергией до 35 МГс · Э. Найдены оптимальные условия напыления. Разработана технология получения пленок с кристаллической текстурой, перпендикулярной плоскости пленки, со свойствами: ${}_IH_c = 23{,}7$ кЭ, $B_r = 10{,}1$ кГс и $(BH)_{max} = 25{,}5$ МГс · Э, и изотропных магнитотвердых пленок, обладающих ${}_IH_c = 30$ кЭ, $B_r = 6{,}3$ кГс и $(BH)_{max} = 12$ МГс · Э. Изучено влияние температуры подложки при напылении $T_п$ и режимов отжига на магнитные свойства и текстуру получаемых пленок. Определен интервал температур напыления и отжига пленок, при которых формируется кристаллическая текстура в пленках, когда ось *c* перпендикулярна плоскости пленки.

В работе установлено, что в зависимости от температуры подложки, температуры отжига и времени отжига используемым методом напыления можно получать как текстурованные, так и нетекстурованные пленки с коэрцитивной силой у последних до 30 кЭ. В отличие от ранних работ, в которых большие значения коэрцитивной силы пленок достигаются при длительных выдержках при температуре отжига, в настоящей работе показано, что ${}_IH_c > 28$ кЭ может быть получена при кратковременном (менее минуты) отжиге при $T_{отж} = 540$ °C.

Проведено моделирование петель гистерезиса для ансамбля частиц, имитирующего пленку. Показано, что размеры частиц пленки составляют сотни нанометров и являются однодоменными. Проведено сравнение гистерезисных характеристик магнито-твердого пленочного магнита и спеченных магнитов на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$ в интервале температур от 4,2 до 293 K. Установлен однотипный для пленочных и спеченных магнитов характер изменения намагниченности от размагничивающего поля при различных температурах, который обусловлен наличием спинориентационного перехода в соединении $Nd_2Fe_{14}B$ и несовершенством кристаллической текстуры в исследуемых магнитах.

Основываясь на магнитных и технических свойствах пленок, было предложено их использование в двух приборах: рекламно-информационном, управляемом магнитосенсорами, мультипликаторе (РУММ) и управляемом магнитосенсорами носителе информации картотечном (УНИ), а также для плоского микродвигателя. Получены свидетельства[1] на полезную модель.

8.2. НОВЫЕ МАГНИТОМЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные характеристики магнитомягких материалов

Магнитомягкими материалами называются ферромагнетики, легко (в малых магнитных полях) намагничивающиеся и перемагничивающиеся, т. е. обладающие высокой магнитной проницаемостью μ и низкой коэрцитивной силой H_c. Количественным критерием отнесения ферромагнетика к магнитомягкому материалу является условие малой коэрцитивной силы: ${}_IH_c < 4$ кА/м (50 Э).

История разработки магнитомягких материалов шла параллельно с развитием электротехники и электроники. Изобретение новых устройств в области производства, передачи, распределения электрической энергии, а также в области накопления, передачи и обработки информации с помощью электрических сигналов создавало необходимость изучения новых магнитомягких материалов, создания и совершенствования технологии их получения. И наоборот, открытие материалов с более высоким уровнем магнитных свойств зачастую приводило не только к улуч-

[1] *А.С. Лилеев, А.А. Парилов* Управляемый магнитосенсором носитель информации карточный: Свидетельство на полезную модель № 22577 от 06.08.2001; *А.С. Лилеев, А.А. Парилов* Рекламно-информационный управляемый магнитосенсорами мультипликатор: Заявка на патент № 2001126012 от 24.09.2001.

шению характеристик электротехнических и электронных изделий, но и к разработке устройств нового типа, построенных по другим конструктивным схемам или даже работающих на принципиально новом физическом эффекте. Разное применение приводит к различию требований, предъявляемых к материалам магнитопроводов (табл. 8.8).

Магнитомягкие материалы традиционно делят на электротехнические стали и прецизионные магнитомягкие сплавы. Из-за особенностей получения и способов формирования оптимальных магнитных свойств в особую группу выделяют аморфные и нанокристаллические магнитомягкие сплавы.

Таблица 8.8. **Требования к магнитным свойствам магнитомягких материалов при использовании в различных электротехнических устройствах**

Применение	Требования к магнитным свойствам магнитопровода
Силовые трансформаторы Согласующие трансформаторы Широкополосные трансформаторы Трансформаторы питания Электрические машины	Низкие удельные магнитные потери, высокая магнитная индукция
Электромагнитное реле	Высокая индукция, низкая коэрцитивная сила
Измерительные трансформаторы тока и напряжения	Высокая начальная магнитная проницаемость
Насыщающиеся реакторы Задающие трансформаторы Магнитные усилители Магнитные ключи	Высокий коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса, низкая динамическая коэрцитивная сила
Импульсные трансформаторы Сигнальные трансформаторы	Низкий коэффициент прямоугольности петли магнитного гистерезиса, высокая магнитная индукция
Накопительные трансформаторы Накопительные реакторы Токоограничивающие реакторы Сглаживающие реакторы Реакторы помехоподавления	Высокая запасенная магнитная энергия
Магнитомеханические преобразователи (вибраторы)	Высокая магнитострикция, высокий коэффициент магнитомеханической связи
Магнитные экраны	Высокая магнитная проницаемость в заданном поле

Электротехнические стали

Эта группа материалов применяется преимущественно в трех видах изделий: 1) электрические машины (генераторы и электродвигатели), 2) трансформаторы (преимущественно силовые, работающие при низких частотах), 3) выключающие устройства (электромагнитные реле). Поэтому электротехнические стали в соответствии с тремя названными случаями подразделяют на динамные, трансформаторные и релейные стали.

Для динамных и трансформаторных сталей требуется высокое значение индукции насыщения и малые потери на перемагничивание. Различие применений этих сталей в том, что в трансформаторных сталях направление магнитного поля неизменно, а динамные стали используются в магнитопроводах, где магнитный поток либо вращается, либо охватывает все направления в плоскости листа. Поэтому трансформаторные стали могут быть текстурованными. Более того, в трансформаторных сталях создание кристаллической текстуры является способом снижения магнитных потерь. В динамных сталях такой способ неприемлем, они должны быть изотропными.

Современные электротехнические стали представляют собой сплавы железа с кремнием и иногда алюминием при малом содержании углерода (углерод является вредной примесью, снижающей магнитные свойства). Добавка кремния к железу уменьшает магнитную анизотропию, препятствующую легкому перемагничиванию материала. Для электротехнических сталей наиболее важную роль играют два вида магнитной анизотропии — магнитокристаллическая и магнитоупругая.

В электротехнических сталях увеличение содержания кремния снижает как константу магнитокристаллической анизотропии K_1 (от 45 кДж/м^3 при 1 % Si до 28 кДж/м^3 при 4,5 % Si), так и магнитострикцию насыщения λ_s, что облегчает перемагничивание материала и уменьшает потери на гистерезис. Кроме того, введение кремния резко повышает удельное электрическое сопротивление

$$\rho(\text{мкОм} \cdot \text{м}) = 0{,}1 + 0{,}12\ \%\ \text{Si},$$

вследствие чего снижаются потери на вихревые токи. Однако легирование железа кремнием приводит к нежелательному снижению индукции насыщения в соответствии с эмпирической формулой Гумлиха:

$$B_s(\text{Тл}) = 2{,}16 - 0{,}048\ \%\ \text{Si}.$$

Из-за увеличения хрупкости материалов и связанных с этим трудностей обработки и использования максимальное содержание кремния в

промышленно выпускаемых электротехнических сталях не превышает 4,8 %.

Различными технологическими приемами может быть достигнуто такое текстурное состояние, когда ребро куба [001] (направление легкого намагничивания) совпадает с направлением холодной прокатки, а плоскость (110) совпадает с плоскостью прокатки. Такая текстура обозначается (110)[001] и называется ребровой (куб на ребре). При наличии ребровой текстуры в направлении прокатки получаются очень хорошие магнитные свойства, а поперек прокатки ориентирована диагональ грани куба [110] и магнитные свойства ухудшаются.

Сталь с ребровой текстурой используется только там, где магнитный поток может совпадать с направлением [001], например для крупных трансформаторов.

Технологическая схема производства качественной анизотропной стали включает следующие основные операции:

– выплавку в конвертерах или электропечах с последующей внепечной обработкой жидкой стали;

– непрерывную разливку в слябы или отливку слитков с последующей прокаткой на слябы;

– нагрев слябов и горячую прокатку при температуре ≈1370 °С на полосы толщиной 2,0...3,0 мм (высокая температура горячей прокатки определяется тем, что она должна превосходить температуру растворения сульфида марганца MnS);

– отжиг горячекатаных полос при 800 °С и их травление;

– первую холодную прокатку горячекатаных полос на толщину 0,80...0,70 мм;

– промежуточный рекристаллизационный отжиг при температурах 800...900 °С, в ходе которого происходит первичная рекристаллизация;

– вторую холодную прокатку на конечную толщину 0,35...0,27 мм с обжатием около 50 % (большие степени обжатия привели бы к нежелательному сильному росту зерен в процессе их нормального роста и к ослаблению ребровой текстуры);

– обезуглероживающий отжиг во влажной азотно-водородной атмосфере при 800...850 °С полос толщиной 0,35...0,27 мм (иногда обезуглероживающий отжиг совмещают с рекристаллизационным отжигом полос толщиной 0,80...0,70 мм);

– нанесение термостойкого покрытия и высокотемпературный отжиг в сухом водороде при 1100...1300 °С, обеспечивающий формирование ребровой текстуры в процессе вторичной рекристаллизации;

– выправляющий отжиг полосы с нанесением электроизоляционного покрытия.

В производстве изотропных электротехнических сталей проводят выплавку, разливку, горячую прокатку и обработку горячекатаной полосы, стремясь обеспечить выплавку и обработку с минимальным количеством вредных примесей (серы, азота, кислорода, углерода) и их дисперсных выделений в виде неметаллических включений и карбидов. Затем проводят холодную прокатку в одну или две стадии. Так, при двухстадийном процессе холодная прокатка сначала проводится с обжатием 70...80 %, а затем – 5...25 %. Промежуточный отжиг проводится при 850...950 °С с выдержкой продолжительностью 2,5...3,5 мин в обезуглероживающей азотно-водородной атмосфере. Заключительный отжиг проводят при 900...1050 °С в защитной среде. После отжига на полосу наносят электроизоляционное покрытие различного (в зависимости от назначения) состава и свойств: неорганические износостойкие, полуорганические и органические. Покрытия последних двух типов повышают стойкость штампового инструмента.

О различных типах электротехнических сталей дает представление классификация, используемая при маркировании сталей. Обозначение марки стали состоит из четырех цифр и, при наличии покрытия, одной-двух букв. Первая цифра означает класс стали: 1 – горячекатаная, 2 – холоднокатаная изотропная, 3 – холоднокатаная анизотропная. По степени легирования различают шесть групп сталей (табл. 8.9).

Третья цифра в марке стали означает основную нормируемую характеристику магнитных свойств:

0 – удельные магнитные потери при индукции 1,7 Тл и частоте 50 Гц ($P_{1,7/50}$), а также индукция в поле 100 А/м (B_{100});

1 – удельные магнитные потери при индукции 1,0 и 1,5 Тл и частоте 50 Гц (например, $P_{1,5/50}$), а также индукция в поле 2500 А/м (B_{2500});

***Таблица 8.9.* Классификация электротехнических сталей по степени легирования**

№ группы	Наименование	Si + Al, %
0	Нелегированная	0,5
1	Низколегированная	0,5...0,8
2	Слаболегированная	0,8...1,8
3	Среднелегированная	1,8...2,8
4	Повышеннолегированная	2,8...3,8
5	Высоколегированная	3,8...4,8

2 – удельные магнитные потери при индукции 0,75, 1,0 и 1,5 Тл и частоте 200...1000 Гц (например, $P_{0,75/400}$);

6 – магнитная индукция в слабых полях при напряженности поля 0,4 А/м ($B_{0,4}$, Тл);

7 – магнитная индукция в средних полях при напряженности поля 10 А/м (B_{10}, Тл);

8 – коэрцитивная сила $_IH_c$, А/м.

Вместе первые три цифры определяют тип стали. Четвертая цифра означает порядковый номер типа стали и уровень основной нормируемой характеристики: 1 – нормальный, 2 – повышенный, 3 – высокий, 4–6 и более – высшие уровни. В стали 8-го типа 4-я и 5-я цифры показывают округленные до десятков значения коэрцитивной силы в А/м (например, сталь 10860 – это горячекатаная нелегированная электротехническая сталь с коэрцитивной силой 64 А/м, т. е. релейная сталь).

Буквы в конце марки означают наличие электроизоляционного покрытия: Т – термостойкое покрытие, Ш – покрытие, улучшающее штампуемость (повышающее стойкость штампов), Н – нетермостойкое покрытие.

В последние годы в мировой практике проектирования электротехнических устройств наметились две тенденции. Первая – более широкое применение анизотропной стали меньших толщин (0,27 мм и менее). Это обусловлено все возрастающим интересом к экономии электроэнергии при эксплуатации электротехнических устройств. Вторая тенденция – отказ от применения анизотропной стали и переход на изотропную сталь в тех устройствах, где это возможно (например, некоторые типы крупных электрических машин, некоторые типы трансформаторов). Это тоже обусловлено чаще всего экономическими соображениями вследствие более низкой стоимости изотропной стали.

Изотропные электротехнические стали предназначены для электрических машин с вращающимися магнитопроводами: генераторов, машинных преобразователей и др. Небольшая часть этих сталей используется также в сварочных трансформаторах, некоторых видах малых распределительных трансформаторов, реле и других изделиях, где магнитный поток не вращается, но охватывает все направления в плоскости листа.

Для магнитных цепей, работающих при частотах более 50 Гц (преимущественно от 400 Гц до 20 кГц), предназначены так называемые специальные электротехнические стали. Повышение частоты приводит к увеличению удельных потерь за счет резкого возрастания вихретоковой

составляющей потерь. Пониженные потери в электротехнических сталях с 3...3,5 % Si достигаются путем утонения полосы для снижения потерь на вихревые токи и формирования такой структуры и текстуры, чтобы не происходило обычно наблюдаемое при уменьшении толщины листа повышение потерь на гистерезис.

При совершенствовании электротехнических сталей проводят исследования во многих направлениях. В традиционной технологии получение острой ребровой текстуры стало возможным благодаря присутствию в стали на границах зерен мелких дисперсных выделений так называемых ингибиторных частиц сульфида марганца MnS, которые тормозят рост зерен в ходе отжигов при температурах ниже 1100...1300 °С. Высокотемпературный отжиг растворяет, по крайней мере частично, эти частицы и создает условия для роста зерен. Подвижность границ зерен с ориентировкой (110)[001] выше, чем других, поэтому и возникает острая ребровая текстура. Большая роль частиц MnS наложила свой отпечаток на технологию: это и высокая температура горячей прокатки, и необходимость проведения холодной прокатки в две стадии. Применение нитрида алюминия AlN вместо MnS в качестве основной ингибиторной фазы позволило перейти к одностадийной холодной прокатке с большими степенями обжатия (80...85 %) и получать трансформаторную сталь с более острой ребровой текстурой, чем в случае традиционной технологии. Нитрид алюминия, обладая высокой устойчивостью, позволяет эффективно стабилизировать границы зерен даже после больших степеней обжатия. Однако для эффективности AlN отжиг после горячей прокатки проводят при сравнительно высоких температурах (950...1200 °С) с последующим быстрым охлаждением. Дополнительное благоприятное влияние AlN оказывает на магнитные свойства, так как при его растворении алюминий частично переходит в защитную пленку, что создает повышенные растягивающие напряжения. В результате в таком материале снижаются потери на перемагничивание.

Еще одним направлением исследования является получение кубической текстуры (100)[001], при которой направление легкого намагничивания лежит не только вдоль направления прокатки, но и в поперечном направлении в плоскости листа. Такую текстуру можно получить, например, путем многократного чередования первичной рекристаллизации и холодной прокатки заготовки, в которой в исходном состоянии уже имеется ребровая текстура. В одном из методов кубическую текстуру получали путем двукратной прокатки слаботекстурованной заготовки с обжатием при последней прокатке более 80 %.

Кубическую текстуру сумели получить также в тонких лентах с помощью вторичной рекристаллизации очень чистого кремнистого железа при отжиге в атмосфере с поверхностно-активными элементами (например, серой и кислородом). Примером такой атмосферы является водород с примесью H_2S в узком интервале концентраций серы $(2...5) \cdot 10^{-4}$ %. Сера является поверхностно-активным элементом, снижающим наиболее сильно поверхностную энергию тех зерен, которые выходят на поверхность материала кристаллографической плоскостью (100). При этом в зависимости от исходной текстуры (до отжига) может быть получена как кубическая текстура, так и плоскостная кубическая текстура, в которой плоскость ленты совпадает с плоскостью (100), а направления легкого намагничивания [001] расположены в плоскости ленты случайно. В случае плоскостной кубической текстуры (100)[0vw] магнитные свойства изотропны в плоскости прокатки и легко намагничивается по любому направлению. Удельные потери в стали с плоскостной кубической текстурой меньше по сравнению с нетекстурованной изотропной сталью. Поэтому по уровню свойств материал с плоскостной кубической текстурой представляет интерес как динамная сталь. Однако получение кубической текстуры при вторичной рекристаллизации за счет регулирования поверхностной энергии нельзя признать экономичным, поскольку оно требует высокой чистоты металла и строгого контроля за составом атмосферы отжига, многократных холодных прокаток и высокотемпературных промежуточных отжигов.

Поиск способов более экономичного формирования кубической текстуры проводят также, используя отжиг электротехнических сталей под напряжением.

Повышения магнитных свойств (прежде всего, уменьшения магнитных потерь) электротехнических сталей можно добиться путем формирования особого состояния поверхностного слоя. Для этого используют специальные покрытия, создающие улучшающее магнитные свойства напряженное состояние в поверхностных слоях материала. Применяют лазерную и электроннолучевую обработку.

Использование закалки из жидкого состояния

С созданием технологии закалки металлического расплава на быстровращающийся валок внимание исследователей вновь обратилось к электротехнической стали с 6,5 % Si — материала с нулевой магнитострикцией, пониженным значением K_1 и высоким удельным электросопротивлением, привлекательного для использования при изготовлении

сердечников высокочастотных трансформаторов и в то же время, казалось бы, малоперспективного из-за повышенной хрупкости и связанных с этим трудностей изготовления тонких лент по традиционной технологии. Но совершенно новый метод получения ленты конечной толщины ~ 0,2...0,3 мм непосредственно из расплава позволяет избежать многочисленных прокаток с промежуточными отжигами, что внушает надежду на перспективы быстрозакаленной электротехнической стали. Применение метода сверхбыстрой закалки позволило не только получить в промышленном масштабе ленты из сплава Fe–6,5 % Si, но и значительно повысить их технологическую пластичность благодаря малому размеру зерен (5...10 мкм). В результате быстрозакаленные ленты высококремнистой электротехнической стали, находящиеся в микрокристаллическом состоянии, удается подвергать холодной прокатке, резке, штамповке, т. е. наиболее простым способом создавать изделия нужных размеров и формы.

В настоящее время в индустриально развитых странах освоена технология получения в широких масштабах микрокристаллических сплавов Fe–Si, содержащих более 4 % (масс.) Si, в виде тонкой ленты (вплоть до толщины 15...20 мкм) и листов, получаемых методом закалки из расплава. В микрокристаллическом состоянии эти сплавы обладают высокой технологической пластичностью — они выдерживают без разрушения загиб до 180° на оправке диаметром 1...2 мм. В результате быстрозакаленные электротехнические стали могут подвергаться холодной прокатке и другим механическим воздействиям. Например, лента сплава Fe–4,5 % Si шириной 100 мм и толщиной 0,28 мм, полученная закалкой из расплава по двухвалковой технологии, может без каких-либо трудностей подвергаться холодной прокатке до 0,06 мм.

Методом закалки из расплава получены также микрокристаллические электротехнические стали, легированные алюминием, с суммарным содержанием Si и Al до 6,5 % (масс.). Введение до 1,5 % Al дополнительно улучшает технологическую пластичность микрокристаллических сплавов Fe–Si, причем их пластичность не ухудшается и после отжига до температур 1000 °С.

Весьма высокими (после высокотемпературного рекристаллизационного отжига в вакууме при 1150...1250 °С в течение 1...2 ч) оказались магнитные свойства быстрозакаленных электротехнических сталей. При отжиге происходит релаксация закалочных дефектов, увеличивается размер зерен до 1,5...2 мм, формируется (усиливается) плоскостная кубическая текстура. Вследствие протекания этих процессов коэрцитивная

сила и потери на перемагничивание падают, а максимальная проницаемость возрастает. В сплаве Fe–6,5 % Si, полученном закалкой из расплава и отожженном при 1200 °C, индукция в поле 160 А/м равна 1,3 Тл, коэрцитивная сила имеет значение всего 4,4 А/м (55 мЭ), а величина потерь при частоте 1 кГц составляет примерно 1/3 от потерь в лучших марках анизотропной холоднокатаной стали с 3 % Si.

В быстрозакаленной электротехнической стали может быть создана острая ребровая текстура (110)[001]. Для этого после закалки из расплава ленту подвергают холодной прокатке для формирования начальной текстуры деформации. Большое значение имеет режим холодной прокатки. Путем высокоскоростной деформации с большими обжатиями за каждый проход (ε ≥ 30 %) и суммарным обжатием выше 70 % формируется текстура деформации с острой преимущественной компонентой (111)[112]. Затем проводится высокотемпературный рекристаллизационный отжиг в вакууме при 1150 °C, приводящий в результате избирательного роста зерен (вторичной рекристаллизации) к формированию острой ребровой текстуры (110)[001]. В сплаве Fe–4,5 % Si такая обработка обеспечивает чрезвычайно острую ребровую текстуру (с рассеянием всего 1,5°) и превосходные магнитные свойства. Ленты с толщиной 0,06 мм имеют индукцию в поле 640 А/м B_{640} = 1,86 Тл, коэрцитивную силу $_IH_c$ = 2,4 А/м (30 мЭ), потери на перемагничивание $P_{1,25/50}$ = 0,22 Вт/кг, $P_{1,5/50}$ = 0,32 Вт/кг, $P_{1,7/50}$ = 0,51 Вт/кг. Для сравнения укажем, что наилучшая промышленная анизотропная электротехническая сталь с совершенной ребровой текстурой имеет большие потери: $P_{1,3/50}$ = 0,33 Вт/кг (для ленты толщиной 0,04 мм).

Прецизионные магнитомягкие сплавы

По объему производства прецизионные сплавы значительно уступают электротехническим сталям, однако области их применения гораздо разнообразнее. Об этом разнообразии дает представление табл. 8.10, в которой представлено сложившееся в настоящее время разделение магнитомягких сплавов по основным свойствам и назначению на 7 групп.

Магнитомягкие железоникелевые сплавы

Лидерами по величине магнитной проницаемости μ являются железоникелевые сплавы с 45...83 % Ni (пермаллои), состоящие из γ-твердого раствора замещения с ГЦК решеткой. При ≈ 72...83 % Ni (высокони-

Таблица 8.10. **Классификация прецизионных магнитомягких сплавов**

Группа сплавов	Основа сплава	Марка	Основные параметры	Назначение
1	2	3	4	5
С наивысшей μ в слабых магнитных полях	Fe–Ni	79НМ, 80НХС, 81НМА, 83НФ	$\mu_a \approx (2...20)\cdot 10^4$, $\mu_{max} \approx 10^5...10^6$, $\rho \approx 0{,}55...0{,}80$ мкОм · м, $B_s \approx 0{,}5...0{,}8$ Тл	Сердечники малогабаритных трансформаторов, дросселей, реле, головок магнитной записи, феррозондов, магнитные экраны
С высокой μ и повышенным ρ	Fe–Ni	50НХС	$\mu_a \approx (1{,}5...6)\cdot 10^3$, $\mu_{max} \approx (1{,}5...10)\cdot 10^4$, $\rho \approx 0{,}9...1$ мкОм · м, $B_s \approx 1...1{,}4$ Тл	Сердечники дросселей, импульсных трансформаторов
С высокой μ и повышенной B_s	Fe–Ni	45Н, 50Н	$\mu_a \approx (2...5)\cdot 10^3$, $\mu_{max} \approx (2...10)\cdot 10^4$, $B_s \approx 1{,}3...1{,}5$ Тл	Сердечники малогабаритных трансформаторов, дросселей, реле
С прямоугольной петлей гистерезиса	Fe–Ni, Fe–Ni–Co	50НП, 68НМП, 79НМП, 77НМДП 34НКМП, 35НКХСП, 40НКМП	$B_r/B_s \approx 0{,}85...0{,}98$, $\mu_{max} \approx (4...120)\cdot 10^4$, $B_s \le 1{,}5$ Тл	Сердечники магнитных усилителей, бесконтактных реле, контактных выпрямителей, дросселей модуляторов, импульсных трансформаторов, магнитных элементов ЭВМ
С высокой B_s	Fe–Co	27КХ, 49КФ, 49К2Ф, 49К2ФА	$B_s \le 2{,}4$ Тл, $T_c \approx 1000$ °C	Сердечники и полюсные наконечники магнитов, роторов и статоров электрических машин, малогабаритных силовых трансформаторов, дросселей, магнитных усилителей

Продолжение табл. 8.10

1	2	3	4	5
С низкой остаточной индукцией	Fe–Ni, Fe–Ni–Co	64Н, 47НК, 47НКХ, 40НКМ	$B_r/B_s \le 0{,}05...0{,}07$, $\mu_a \approx 1000...3000$, $\mu_{max}/\mu_a \approx 1{,}05...1{,}2$, ТК$\mu \approx 0{,}06$ % · К$^{-1}$ (от −60 до +120 °С)	Сердечники катушек постоянной индуктивности, дросселей фильтров, широкополосных и импульсных трансформаторов
С высокой μ при однополярном импульсном намагничивании	Fe–Ni	68НМ, 79Н3М, 53Н-ВИ	$\mu_{имп} \approx (5...10) \cdot 10^3$, ТК$\mu_{имп} \approx 0{,}25$ % · К$^{-1}$ (от −60 до +60 °С)	Сердечники однополярных импульсных трансформаторов, токовые переключатели

Обозначения: μ – магнитная проницаемость (μ_a – начальная, μ_{max} – максимальная, $\mu_{имп}$ – импульсная), ρ – удельное электрическое сопротивление, B_s – индукция насыщения, T_c – температура Кюри, B_r/B_s – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, ТКμ – температурный коэффициент проницаемости.

келевые пермаллои) константа магнитокристаллической анизотропии K_1 и магнитострикция насыщения λ_s обращаются в ноль, что соответствует условию наиболее легкого перемагничивания материала и наивысшего значения проницаемости. Эта область составов близка к составу сверхструктуры Ni_3Fe, которая образуется в пермаллоях при медленном охлаждении. Но упорядочение атомов разного сорта, приводящее к формированию сверхструктуры, изменяет величину внутреннего кристаллического поля и, как следствие, резко изменяет константу магнитокристаллической анизотропии. Из-за этого магнитная проницаемость также резко падает. Поэтому при получении наибольших значений проницаемости приходится для каждого сплава подбирать оптимальную скорость охлаждения от температур выше температуры упорядочения (температуры Курнакова). Добавляя в состав сплава такие легирующие элементы, как Mo или Cr, можно замедлить процесс образования сверхструктуры и упростить термическую обработку, а также существенно повысить удельное электрическое сопротивление, что важно для использования материала при повышенных частотах.

Дополнительную сложность представляет наличие в пермаллоях, кроме изотропного упорядочения, еще одного процесса упорядочения – направленного. Направленное упорядочение заключается в локальной перестройке под действием внутреннего магнитного поля атомной структуры твердого раствора путем перемещения атомов на малые расстояния. При направленном упорядочении энергия системы понижается из-за расположения одноосных дефектов (например, пары атомов Fe–Ni) вдоль направления внутреннего магнитного поля (вектора спонтанной намагниченности M_s). Процесс направленного упорядочения происходит при температурах ниже точки Кюри и в пермаллоях стремится выстроить все пары Fe–Ni в одном направлении, заданном спонтанной намагниченностью.

Для высоконикелевых пермаллоев роль направленного упорядочения не слишком велика из-за доминирования изотропного упорядочения, но для средненикелевых пермаллоев с 64...68 % Ni, имеющих наибольшую температуру Кюри (580...600 °С), это главный процесс в формировании магнитных свойств. На практике его используют, применяя термомагнитную обработку – отжиг в магнитном поле. В результате приложения достаточно большого внешнего магнитного поля все векторы намагниченности M_s ориентируются в одном направлении и отжиг приводит к наведению магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания вдоль направления поля. После такой обработки петля гистерезиса материала

приобретает прямоугольную форму. С помощью термомагнитной обработки прямоугольная петля гистерезиса создается в пермаллоях 65НП, 68НМП и перминварах (сплавах Fe–Ni–Co с 25...30 % Co, легко поддающихся термомагнитной обработке) 34НКМП, 35НКХСП, 37НКДП, 40НКМП. Буква П в марке означает прямоугольную петлю гистерезиса.

Еще один способ создания прямоугольной петли гистерезиса – формирование кристаллической текстуры с расположением направления легкого намагничивания во всех зернах параллельно направлению последующего намагничивания. Такая текстура – кубическая текстура (100)[001] – создается в сплаве с 50 % Ni марки 50НП. Для этого сплав подвергают холодной прокатке с обжатиями выше 90 % и затем отжигают при высокой температуре (1100...1150 °C) для протекания первичной рекристаллизации и нормального роста зерен. Аналогичная обработка используется для получения текстуры в сплавах 79НМП и 77НМДП.

Магнитомягкие сплавы на железокобальтовой основе

Сплавы на железокобальтовой основе обладают наиболее высокой индукцией насыщения среди магнитных сплавов – около 2,4 Тл, что используют на практике (табл. 8.10). Наибольшее распространение получили сплавы Fe–Co примерно эквиатомного состава (пермендюры). Для них характерна весьма высокая магнитострикция насыщения $\lambda_s \sim (60...100) \cdot 10^{-6}$, поэтому их используют также как магнитострикционные материалы (табл. 8.11). Одновременно пермендюры имеют относительно невысокую константу магнитокристаллической анизотропии K_1, что обусловливает невысокое значение наблюдаемой у этих материалов коэрцитивной силы (30...160 А/м), достаточно высокую максимальную проницаемость (5500) и малые потери на перемагничивание при высоких индукциях ($P_{1,8/400}$ = 25 Вт/кг для ленты толщиной 50 мкм). Из-за высокой магнитострикции процессы перемагничивания во многом определяются энергией магнитоупругой анизотропии, пропорциональной произведению λ_s и внутренних напряжений σ_i. Для релаксации этих напряжений необходимо использовать длительный отжиг с последующим медленным охлаждением. Но в результате такого отжига в сплавах типа пермендюр происходит химическое упорядочение – при температурах ниже 730 °C возникает сверхструктура FeCo эквиатомного состава. Как следствие, сплав приобретает повышенную хрупкость, препятствующую выпуску пермендюра в виде тонкой ленты. Для повышения пластичности сплав легируют ванадием (1,5...2 %), что приводит к

повышению удельного электрического сопротивления от 0,08 до 0,4 мкОм · м и снижению индукции насыщения от 2,45 до 2,35 Тл.

Кроме высокой индукции, железокобальтовые сплавы обладают наиболее высокой температурой Кюри (до 1050 °C). Это представляет интерес для использования в устройствах, работающих при высоких температурах. Примером является магнитогидродинамический генератор (МГД-генератор), преобразующий тепловую энергию в электрическую с помощью явления электромагнитной индукции. При движении в поперечном магнитном поле с индукцией **B** проводящей среды (плазмы, жидкого металла и др.) с большой скоростью v, в случае плазмы, достигающей значений ~ 2...2,5 км/с, в генераторе индуцируется электрическое поле напряженностью $\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ и возникает электрический ток. Магнитная система МГД-генератора должна обеспечивать высокое значение индукции магнитного поля при высоких температурах. Для этих целей, наряду с указанными в табл. 8.10 сплавами, может применяться высококобальтовый сплав 92 К с температурой Кюри 1050 °C. При комнатной температуре у него индукция насыщения не так велика – всего 1,8 Тл, но при 1000 °C, когда все остальные сплавы рассматриваемой группы парамагнитны, сплав 92 К позволяет устойчиво получать индукцию более 0,5 Тл.

Классификация магнитомягких сплавов, которые помимо магнитных свойств должны обладать дополнительными особыми (так называемыми специальными) свойствами – механическими, тепловыми, коррозионными и другими, без которых применение материалов в определенных устройствах невозможно, какими бы высокими магнитными свойствами они ни обладали, представлена в табл. 8.11.

Сплавы Fe–16Al–2Cr имеют низкую магнитострикцию и поэтому обладают повышенной деформационной стабильностью. Добавка 2,3 % рения за счет железа (сплав 16ЮИХ-ВИ) позволяет добиться еще более низкой магнитострикции ($\lambda_s \approx 3 \cdot 10^{-6}$) и повышенной проницаемости по сравнению со сплавом 16ЮХ-ВИ. Оба сплава обладают высоким удельным электрическим сопротивлением (1,5 мкОм · м) и, как следствие, пониженными потерями на вихревые токи, что является преимуществом для работы при повышенных частотах.

Наибольшую износостойкость имеют сплавы типа сендаст с ориентировочным составом Fe–9,6Si–5,4Al [числа означают содержание элементов в процентах (масс.)], соответствующим области пересечения на концентрационном треугольнике линий нулевых значений K_1 и λ_s. Близкое к нулю значение K_1 и λ_s обусловливает высокую магнитную мяг-

Таблица 8.11. **Магнитомягкие сплавы со специальными свойствами**

Группа сплавов	Основа сплава	Марка	Основные параметры	Назначение
С повышенной деформационной стабильностью и износостойкостью	Fe–Si–Al, Fe–Al–Cr, Fe–Ni	10СЮ-ВИ, 10СЮ-МП, 16ЮХ-ВИ, 16ЮИХ-ВИ, 81НМА	HV ≈ 250...4500, $\sigma_B \le 760$ МПа, $\mu_a \approx (1...5) \cdot 10^4$, $\rho \le 1{,}5$ мкОм · м	Сердечники магнитных головок записи и воспроизведения звука, кода, видеоизображения
С заданным температурным коэффициентом линейного расширения α	Fe–Ni	52Н, 52Н-ВИ, 47НД, 47НД-ВИ	$\alpha \approx (8{,}5...11) \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, $_IH_c \approx 10...20$ А/м, $B_s \approx 1{,}3...1{,}5$ Тл	Магнитные элементы герметизированных магнитных контактов (герконы)
С высокой коррозионной стойкостью	Fe–Cr, Fe–Ni–Co	16Х, 00Х13, 36КНМ	Скорость коррозии, $B(H)$, H_c	Магнитопроводы систем управления, якорей электромагнитов, статоров и роторов электрических машин, магнитопроводов пневмо- и гидроклапанов
С высокой магнитострикцией	Ni, Fe–Co, Fe–Al	Никель НП-2-Т, 49К2Ф, 9Ю-ВИ, 12Ю, 14Ю	$\lambda_s \approx (35...80) \cdot 10^{-6}$, $_IH_c \le 240$ А/м	Сердечники магнитострикционных преобразователей, телефонных мембран, электромеханических фильтров, линий задержки
Термомагнитные сплавы и термокомпенсационные многослойные материалы (ТКМ)	Fe–Ni	31НХ3Г2, 31НХ3Г, 32НХ3, 33НХ3, Н38Х14, Н33Ю1, 30НГ, 36Н11Х, 32Н6ХЮ, ТКМ-09-01, ТКМ-015-1, ТКМ-015-2	Крутизна температурной зависимости индукции $\beta \approx 0{,}003...0{,}006$ Тл/К в полях от 2,4 до 120 кА/м	Компенсационные магнитные шунты измерительных приборов, тепловые реле, бесконтактные датчики температуры
Для работы на сверхвысоких частотах	Fe–Al–Cr	7ЮХ-ВИ	Повышенное поверхностное сопротивление в СВЧ-диапазоне	Для устройств СВЧ (волноводов аттенюаторов, термических измерителей мощности)

кость сплава, свойства которого могут достигать уровня: $\mu_a \approx 30 \cdot 10^3$, $\mu_{max} \approx 120 \cdot 10^3$, $_IH_c = 1$ А/м. Высокой износостойкостью сендаст обладает благодаря наивысшей среди магнитомягких кристаллических сплавов твердости (≈ 500 HV). Однако этот сплав чрезвычайно хрупок, так что его использование вызывает повышенные трудности. Необходима прецизионная технология изготовления деталей, исключающая возможность возникновения микротрещин и концентраторов напряжений. Такая технология использует электроискровую резку и шлифование для доводки детали до требуемых размеров. В литом сплаве 10СЮ-ВИ требуется пониженный размер зерна (< 300 мкм) для обеспечения высоких механических свойств. В лабораторных условиях может быть получен сплав с размером зерна 20 мкм, однако меньших размеров зерна, способствующих повышению технологической пластичности сплава, добиться по традиционной технологии не удается. По сравнению с 10СЮ-ВИ более высокой износостойкостью и технологичностью обладает полученный методом порошковой металлургии (прессованием порошка) сплав 10СЮ-МП, структура которого состоит из мелкозернистой матрицы с высокой магнитной проницаемостью и тонких слоев оксидов. Оба варианта изготовления сплава 10СЮ не позволяют получить тонкую ленту, потребность в которой для нужд электроники и приборостроения наиболее велика.

Решением технологических проблем может стать закалка из расплава со скоростью ~ 10^6 К/с, которая позволяет получить из сендаста микрокристаллические ленты толщиной от 20 до 100 мкм. В микрокристаллическом состоянии сендаст приобретает удовлетворительную технологическую пластичность, а после оптимальных термических обработок (высокотемпературного отжига при 1040...1220 °С с регулируемой скоростью охлаждения) уровень его магнитных свойств не уступает уровню свойств сплава, полученного по традиционной технологии. При отжиге происходит уменьшение дефектности структуры (плотности дислокационных петель, концентрации вакансий закалочного происхождения, плотности субмикропор), выравнивание концентрационной неоднородности внутри зерен (и, следовательно, приближение химического состава в каждом микрообъеме закаленного сендаста к среднему составу, отвечающему нулевым значениям K_1 и λ_s), рост среднего размера зерна (на порядок и более). В процессе охлаждения при температурах около 1000 °С в сендасте происходит фазовый переход типа порядок–беспорядок (сверхструктура B2 со стехиометрическим составом AB сменяется сверхструктурой $D0_3$ со стехиометрическим составом A_3B). Предполагают, что пе-

реход $B2 \rightarrow D0_3$ обусловливает появление высоких внутренних напряжений из-за различия удельных объемов этих фаз. При ускоренном охлаждении напряжения не успевают релаксировать и тем самым эффективно препятствуют процессам перемагничивания. Поэтому охлаждение до температур ≈ 550 °С производят медленно, со скоростью 60 °С/ч. Ниже 550 °С ленточные образцы охлаждают на воздухе, вне печи. Такая обработка позволяет получить рекордное для сендаста значение коэрцитивной силы 0,64 А/м (8 мЭ).

Аморфные и нанокристаллические сплавы

Способы получения аморфного состояния могут быть отнесены к одной из следующих групп: закалка из жидкого состояния (спиннингование расплава, центробежная закалка, метод выстреливания, метод молота и наковальни, вытягивание расплава в стеклянном капилляре и др.), закалка из газовой фазы (вакуумное напыление, ионно-плазменное распыление, химические реакции в газовой фазе и др.), аморфизация кристаллического тела при высокоэнергетических воздействиях (облучение частицами поверхности кристалла, лазерное облучение, воздействия ударной волной, ионная имплантация и др.), химическая или электрохимическая металлизация.

В практике получения аморфных магнитомягких сплавов наибольшее распространение получила быстрая закалка расплава методом спиннингования. Этим методом получают аморфные ленты путем заливки расплава на поверхность быстровращающегося цилиндрического валка из металла с высокой теплопроводностью. Чем больше скорость вращения валка (обычно 30...50 м/с) и чем тоньше лента (10...60 мкм), тем выше скорость охлаждения расплава и легче получить аморфную структуру. Типичные значения скорости охлаждения составляют $10^4...10^6$ К/с.

Для получения аморфного состояния при указанных скоростях охлаждения сплав должен содержать достаточное количество элементов-аморфизаторов. К аморфизаторам относят некоторые неметаллы (бор, кремний, фосфор, углерод), а также некоторые металлы (цирконий, гафний и др.). Соответственно аморфные металлические сплавы разделяются на сплавы металл–неметалл и металл–металл.

Аморфные металлические сплавы имеют высокое удельное электрическое сопротивление (≈ 1,5 мкОм · м), что в несколько раз выше, чем у кристаллических сплавов близкого химического состава. Это позволяет применять аморфные магнитомягкие сплавы при повышенных частотах.

Аморфные сплавы имеют высокую твердость, сравнимую с твердостью закаленной среднеуглеродистой стали. При этом аморфные ленты имеют высокую технологическую пластичность, их можно подвергать холодной прокатке, штамповке, навивке в рулоны и т. п. Благодаря высоким значениям твердости увеличивается износостойкость сердечников магнитных головок по отношению к истиранию магнитной лентой.

Химический состав аморфных сплавов обозначают символами химических элементов с цифровыми индексами, которые указывают содержание данного элемента в атомных процентах, например $Fe_{81}B_{13}Si_6$. Согласно техническим условиям, разработанным ЦНИИЧМ им. Бардина, при маркировке сплавов элементы обозначаются так же, как для легированных сталей (например, 24КСР). Числа перед буквенным обозначением элемента указывают его среднее содержание в процентах (масс.). Содержание неметаллических элементов-аморфизаторов в марочном обозначении не указывается. Сплавы, выпускаемые ВНИИ материалов электронной техники (г. Калуга), обозначаются буквами АМАГ с кодовым номером. Аморфные сплавы в промышленных масштабах в США производит фирма «Allied Signal» под маркой Metglas (сокращение от часто используемого названия «металлическое стекло»), в ФРГ – фирма «Vacuumschmelze» под маркой Vitrovac, в Японии – фирма «Hitachi Metals» под маркой Amomet. К этим названиям добавляется кодовое число.

По химическому составу магнитомягкие аморфные сплавы разделяют на железные, железоникелевые и кобальтовые.

Аморфные сплавы на основе железа

Сплавы на основе железа характеризуются высокой магнитной индукцией насыщения (B_s ≈ 1,5...1,6 Тл) и низкими потерями на перемагничивание при обычных и повышенных частотах. Так, сплав $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ имеет индукцию насыщения 1,6 Тл и потери $P_{1,3/50}$ = 0,06 Вт/кг значительно ниже, чем в традиционных электротехнических сталях. Сплав 2НСР, хотя и обладает более низкой индукцией насыщения (1,5...1,55 Тл), однако весьма прост в изготовлении, восприимчив к термической обработке, имеет низкие потери при повышенных частотах (при частоте 20 кГц и индукции 0,2 Тл потери равны 9 Вт/кг). Благодаря этим свойствам из всех выпускаемых аморфных магнитомягких сплавов на основе железа около 30 % составляет данный сплав.

Аморфные сплавы на основе железа применяются как материалы для сердечников высокочастотных трансформаторов различного назначения, дросселей, магнитных усилителей. Это обусловлено низкими суммарны-

ми потерями, которые в лучших аморфных сплавах данного класса на порядок ниже, чем у кремнистых электротехнических сталей.

Энергосберегающие трансформаторы с аморфными сердечниками позволяют уменьшить количество диоксида углерода, образующееся при работе электростанций. Это важный экологический показатель в свете Международного Киотского соглашения 1997 г. о борьбе с глобальным потеплением климата. По расчетам японских исследователей, замена существующих трансформаторов на более экономичные трансформаторы с сердечниками из аморфных сплавов на основе железа позволила бы уменьшить выброс CO_2 в Японии на 4 млн. т в год.

Особая область применения аморфных сплавов на основе железа с добавками кобальта – это элементы магнитно-механических систем, поскольку они обладают высокой магнитострикцией, особыми упругими свойствами и высокой чувствительностью магнитных свойств к приложенным нагрузкам. Они используются для магнитострикционных вибраторов, линий задержки, механических фильтров, упругих датчиков. Сплавы с низкой температурой Кюри применяют как датчики температуры.

Аморфные сплавы на железоникелевой основе

В сплавах на железоникелевой основе роль никеля как легирующего элемента – в уменьшении магнитострикции по сравнению со сплавами на основе железа, а также в повышении чувствительности к термомагнитной обработке. При этом приходится мириться с уменьшением индукции насыщения. Наибольшее распространение получили сплавы с примерно равным содержанием железа и никеля (примером является состав $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$). Магнитные свойства железоникелевых сплавов являются промежуточными между свойствами сплавов на основе железа и на основе кобальта. Индукция насыщения таких сплавов составляет 0,7...1,0 Тл, что выше, чем у типичных аморфных сплавов на основе кобальта. Они обладают низкими потерями на перемагничивание, высокой максимальной проницаемостью и очень низкой коэрцитивной силой. Наилучшее сочетание низких потерь и высокой максимальной проницаемости обеспечивает отжиг в продольном магнитном поле. Высокие значения начальной проницаемости, а также низкий уровень потерь на перемагничивание при высоких частотах, начиная с 10 кГц, получают с помощью отжига в поперечном магнитном поле или путем закалки от температур выше точки Кюри (для сплавов, в которых температура Кюри ниже температуры начала кристаллизации).

Применение железоникелевых аморфных сплавов обусловлено их повышенными динамическими магнитными свойствами при частотах выше 100 кГц и хорошими статическими гистерезисными свойствами, сравнимыми со свойствами пермаллоев. Они, в частности, находят применение в сердечниках малогабаритных трансформаторов, магнитных усилителях, реле, высокочастотных регуляторах, магнитных фильтрах, магнитных экранах, малочувствительных к деформациям и вибрациям. Такие экраны могут представлять собою ткани, сплетенные из узких (шириной 1...2 мм) аморфных лент. Для гибких магнитных экранов представляют интерес также сплавы на основе кобальта.

Аморфные сплавы на основе кобальта

Основным достоинством аморфных сплавов на основе кобальта является близость к нулю магнитострикции насыщения ($\lambda \le 10^{-6}$). Малое значение магнитострикции достигается введением в состав легирующих элементов, например железа в количестве 5 % (ат.) (сплав $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$) или марганца. Благодаря этому, магнитная проницаемость в слабых магнитных полях может достигать значения 10^5, т. е. уровня свойств в лучших пермаллоях. Недостатком высококобальтовых сплавов является пониженная индукция насыщения $B_s = 0{,}5...0{,}6$ Тл. Чтобы увеличить индукцию насыщения без существенного ухудшения комплекса гистерезисных свойств, созданы сплавы с повышенным содержанием кобальта и бора (сплав 86КГСР). Сплавы на основе кобальта легируют также хромом, ванадием, ниобием, молибденом [обычно не больше 5 % (ат).]. Эти элементы, не влияя на условие равенства нулю магнитострикции, существенно снижают температуру Кюри, что позволяет при термической обработке применять отжиг с медленным охлаждением вместо закалки. Кроме того, введение марганца и подбор соотношений неметаллов (бора и кремния) позволяют создавать сплавы с повышенной индукцией насыщения (до 1 Тл) и с температурой Кюри ниже температуры начала кристаллизации. Марганец увеличивает B_s, снижает T_c и увеличивает отношение массовых долей Co:Fe, соответствующее нулевой магнитострикции. Примером является сплав $Co_{66}Fe_4V_2Si_8B_{20}$, имеющий индукциию насыщения 0,7 Тл, начальную проницаемость 120 000, максимальную проницаемость 1 070 000 и коэрцитивную силу 0,04 А/м.

Ленты из аморфных кобальтовых сплавов применяют в сердечниках малогабаритных высокочастотных трансформаторов различного назначения, в частности, для источников вторичного питания. Их используют в магнитных усилителях, детекторах утечки тока, в датчиках тока и маг-

нитного поля (в том числе в феррозондах), для магнитных экранов и температурно-чувствительных датчиков, высокочувствительных модуляционных магнитных преобразователях. Особо следует отметить применение этих сплавов в качестве магнитопроводов малогабаритных высокочастотных импульсных трансформаторов, для которых требуются высокие перминварные свойства. Сплавы используют также для магнитных головок. Благодаря повышенному сопротивлению истиранию, высоким магнитным свойствам в низких полях аморфные сплавы на основе кобальта по ряду параметров превосходят магнитомягкие материалы, которые традиционно использовались для этих целей (молибденовый пермаллой, сендаст, Mn–Zn-ферриты).

Магнитоупругий (магнитомеханический) резонанс обусловлен зависимостью модуля Юнга E_H от магнитного поля, которая, в свою очередь, появляется из-за добавления к упругой деформации магнитострикционной деформации, зависящей от ориентации вектора намагниченности. Наибольшее отличие модуля Юнга в состоянии магнитного насыщения от модуля Юнга в размагниченном состоянии (так называемый ΔE-эффект) наблюдается в образце с высокой магнитострикцией и с поперечной магнитной анизотропией, когда векторы намагниченности доменов расположены перпендикулярно направлению приложения поля. Такое состояние создается с помощью отжига в поперечном магнитном поле. К аморфной ленте с поперечной анизотропией вдоль ее длины прикладывается постоянное магнитное поле H и переменное поле с малой амплитудой. Переменное поле из-за эффекта магнитострикции вызывает колебания размеров образца с частотой, в два раза большей частоты магнитного поля. Вдоль образца распространяется упругая волна со скоростью звука, равной $(E_H/\gamma)^{1/2}$, где γ – плотность сплава. Резонанс наблюдается, когда на длине образца L укладывается целое число n полуволн, т. е. при частоте

$$f = (n/2L)\,(E_H/\gamma)^{1/2},$$

где $n = 1$ для основной гармоники. После отключения переменного магнитного поля образец еще некоторое время продолжает колебаться, индуцируя в чувствительных катушках электрический сигнал.

Еще одно перспективное применение аморфных сплавов основано на гигантском магнитно-импедансном эффекте, открытом в 1994 г. Этот эффект заключается в огромных изменениях полного комплексного сопротивления Z (импеданса) магнитомягких аморфных лент и микропроводов при изменении внешнего постоянного магнитного поля. При частотах тока ~ 1 МГц относительное изменение импеданса $\Delta Z/Z$ может достигать значений 300 % в магнитном поле ~ 1...10 кА/м. Этот эффект имеет электромагнитную природу и связан с глубиной проникновения δ электромагнитного поля в ферромагнетик, которая определяется выражением

$$\delta = (\rho/\pi f \mu_0 \mu)^{1/2},$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление материала, μ – его относительная магнитная проницаемость, μ_0 – магнитная постоянная, f – частота электромагнитного поля.

Для магнитомягких материалов величина проницаемости может достигать очень больших значений, что, вместе с высокими значениями частоты, может приводить к малым глубинам проникновения электромагнитного поля – меньше, чем радиус микропровода или толщина ленты. Тогда высокочастотный ток будет протекать только в приповерхностном слое образца (так называемый скин-эффект), что приводит к увеличению импеданса образца. Заметим, что переменный ток создает циркулярное магнитное поле, перпендикулярное направлению тока, поэтому на скин-эффект оказывает влияние магнитная проницаемость в поперечном (перпендикулярном) направлении. Приложение продольного магнитного поля уменьшает поперечную проницаемость μ, увеличивает δ и уменьшает импеданс.

Большой магнитно-импедансный эффект может наблюдаться только при больших значениях поперечной магнитной проницаемости и ее резкой зависимости от величины продольного магнитного поля, что возможно при особой доменной структуре образца. В аморфных лентах ось легкого намагничивания должна быть ориентирована в плоскости ленты перпендикулярно ее длине. В микропроводе должна существовать циркулярная магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания, направленной по окружности, перпендикулярной длине микропровода. Именно такая анизотропия магнитоупругой природы существует в микропроводах из аморфных сплавов с отрицательной магнитострикцией благодаря особенностям изготовления микропровода (при вытягивании из расплава создаются сжимающие внутренние напряжения в поверхностном слое образца). В микропроводах из аморфных высококобальтовых сплавов с отрицательной магнитострикцией достигаются большие значения магнитно-импедансного эффекта, чем в лентах. В настоящее время на основе гигантского магнитно-импедансного эффекта созданы различные датчики – датчики положения, магнитного поля, тока и др.

Нанокристаллические магнитомягкие материалы

Уникальное сочетание магнитных свойств получается в нанокристаллических сплавах со смешанной аморфно-кристаллической структурой и размером зерен ~ 10 нм. Самые лучшие магнитные свойства (с индукцией насыщения не менее 1,2 Тл и начальной проницаемостью ~ 10^5) имеет сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ с фирменным названием Finemet (компания «Hitachi Metals»). Этот сплав производится и используется в промышленных масштабах. Отечественной промышленностью выпускается сплав 5БДСР близкого химического состава. В ФРГ фирма «Vacuumschmelze» выпускает нанокристаллические сплавы под маркой Vitroperm.

Нанокристаллические сплавы имеют необычную для традиционных магнитомягких сплавов двухфазную структуру: они состоят из кристаллитов твердого раствора кремния в α-Fe, размер которых составляет 10...20 нм (нанокристаллы), и аморфной фазы, образующей тонкую, в несколько атомных слоев, оболочку вокруг кристаллитов α-Fe(Si). Такая структура образуется при кристаллизации исходного аморфного сплава в результате отжига при 530...550 °С в течение 1 ч. Формирование нанокристаллической структуры обусловлено комбинированным легированием сплава Fe–Si–B медью и ниобием. Роль меди заключается в стимулировании гомогенного зарождения зерен твердого раствора α-Fe(Si) и подавлении кристаллизации боридов железа, а роль ниобия – в торможении роста этих зерен. Не растворяясь в α-Fe(Si), ниобий вытесняется в межзеренное пространство (аморфную фазу), повышая температуру кристаллизации этой части сплава. Нанокристаллы твердого раствора α-Fe(Si) содержат около 18...20 % (ат.) Si. После оптимальной с точки зрения магнитных свойств термической обработки объемная доля аморфной фазы составляет 20...40 %. Эта фаза обогащена Nb, Cu и B по сравнению с составом исходного аморфного сплава.

В сплаве Finemet магнитострикция насыщения составляет всего $2{,}1 \cdot 10^{-6}$, что необычно для сплава на основе железа. Такая низкая магнитострикция достигается вследствие баланса магнитострикций кристаллической и аморфной фаз. У кристаллической фазы α-Fe(Si) при 18...20 % Si величина $\lambda_s = -8 \cdot 10^{-6}$, а у аморфной фазы $\lambda_s = +10 \cdot 10^{-6}$, так что суммарная магнитострикция оказывается близкой к нулю.

В нанокристаллическом сплаве очень низка и константа магнитной анизотропии. При среднем размере зерен около 10 нм поведение системы нанокристаллов определяется не константой K_1, а усредненной по группе зерен константой $\langle K \rangle$, которая значительно меньше, чем K_1. Среднее значение константы магнитной анизотропии определяется обменной связью между нанокристаллами, которая формирует одинаковое направление векторов намагниченности группы зерен.

Помимо нанокристаллических сплавов системы Fe–Cu–Nb–Si–B разработаны сплавы, в которых ниобий заменен другими переходными элементами (Mo, V и др.), а также нанокристаллические сплавы Fe–M–B (M = Zr, Nb, Hf, Ta) с повышенным содержанием железа и, вследствие этого, с более высокой индукцией насыщения. Сплав $Fe_{91}Zr_7B_2$ после кристаллизационного отжига при 600 °С наряду с начальной проницаемостью μ_a = 14 000 обладает индукцией насыщения 1,7 Тл, близкой к индукции электротехнических сталей. Лучшими свойствами обладает сплав $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$, у которого μ_a = 20 000, B_s = 1,55 Тл, $P_{1,0/50}$ = 0,066 Вт/кг. Высокие свойства этих сплавов обусловлены очень низкой магнитострикцией и нанокристаллической структурой, резко снижающей роль магнитокристаллической анизотропии.

Близость к нулю магнитострикции и константы магнитной анизотропии приводят к исключительно высокой начальной проницаемости нанокристаллических сплавов, на уровне аморфных кобальтовых сплавов и пермаллоев, при сохранении повышенных значений индукции насыщения, свойственных аморфным сплавам на основе железа.

8.3. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ЗАПИСИ

Основные характеристики материалов для магнитной записи

Как известно, *магнитная запись* информации, представленной последовательностью электрических сигналов, основана на изменении намагниченности отдельных участков магнитного слоя носителя (магнитной ленты, диска и др.). Запись и воспроизведение осуществляются с помощью магнитной головки. При записи электрические сигналы возбуждают в головке магнитное поле, воздействующее на носитель и создающее статическое пространственное распределение намагниченности в носителе, кодирующее информацию. След, оставляемый записывающим элементом в носителе, называется дорожкой записи. При воспроизведении магнитный носитель движется относительно головки воспроизведения и часть его остаточного магнитного потока проходит через

сердечник магнитной головки. Движение перед зазором головки участков носителя с противоположной ориентацией намагниченности индуцирует в головке ЭДС (выходной электрический сигнал).

Магнитная запись применяется для записи звука, изображения (черно-белого и цветного), различных данных (в числовом и буквенном виде) и пр. Одной из основных характеристик записи любого сигнала, определяющей эффективность использования носителя, является плотность записи. Различают продольную, поперечную и поверхностную плотность записи.

Продольная плотность записи (P) – это число импульсов, периодов гармонического колебания или бит информации, приходящееся на единицу длины носителя в направлении записи.

Поперечная плотность информации ($P_{\text{поп}}$) – это число дорожек записи, приходящееся на единицу длины носителя в направлении, перпендикулярном к направлению записи.

Поверхностная плотность записи (P_s) – это число импульсов, периодов гармонического колебания или бит информации, приходящееся на единицу поверхности рабочего слоя носителя. Очевидно, что $P_s = P \cdot P_{\text{поп}}$.

В зависимости от вида записываемого сигнала для оценки плотности записи используются разные единицы измерений. Продольная плотность импульсного сигнала измеряется в импульсах на миллиметр, волнового сигнала (аналогового) – в периодах на миллиметр, а цифрового – в битах на миллиметр.

Для определенности в дальнейшем чаще всего будем говорить о битах информации, поэтому уместно напомнить определения. В вычислительной технике числа, слова и прочие данные представляют в двоичной системе, т. е. в виде комбинации знаков 0 и 1. Единицы или знаки двоичной системы называют *битами* (от англ. *binary* – двоичный и *digit* – знак, цифра). Бит – единица количества информации, которое содержится в сообщении типа «да» – «нет». Последовательность из 8 битов образует более крупную единицу информации – 1 байт. Одним из оснований применения двоичной системы является простота и надежность накопления информации в виде комбинации всего двух физических состояний носителя, например, в виде изменения или постоянства намагниченности в данной точке носителя информации.

Плотность записи определяет информационную емкость носителя – количество информации (битов), которое в нем может быть накоплено. Чем выше плотность записи, тем эффективнее используется носитель, тем меньше требуется места для хранения одного и того же количества

информации. Поэтому повышение плотности записи является постоянной задачей совершенствования любой системы записи.

Основные этапы развития магнитной записи можно рассмотреть на рис. 8.8. Датой рождения магнитной записи считают 1898 г., когда датским инженером Вальдемаром Поульсеном был запатентован *телеграфон* – аппарат для записи речевых сообщений, передаваемых по телефону. В этом аппарате первым практически реализованным носителем

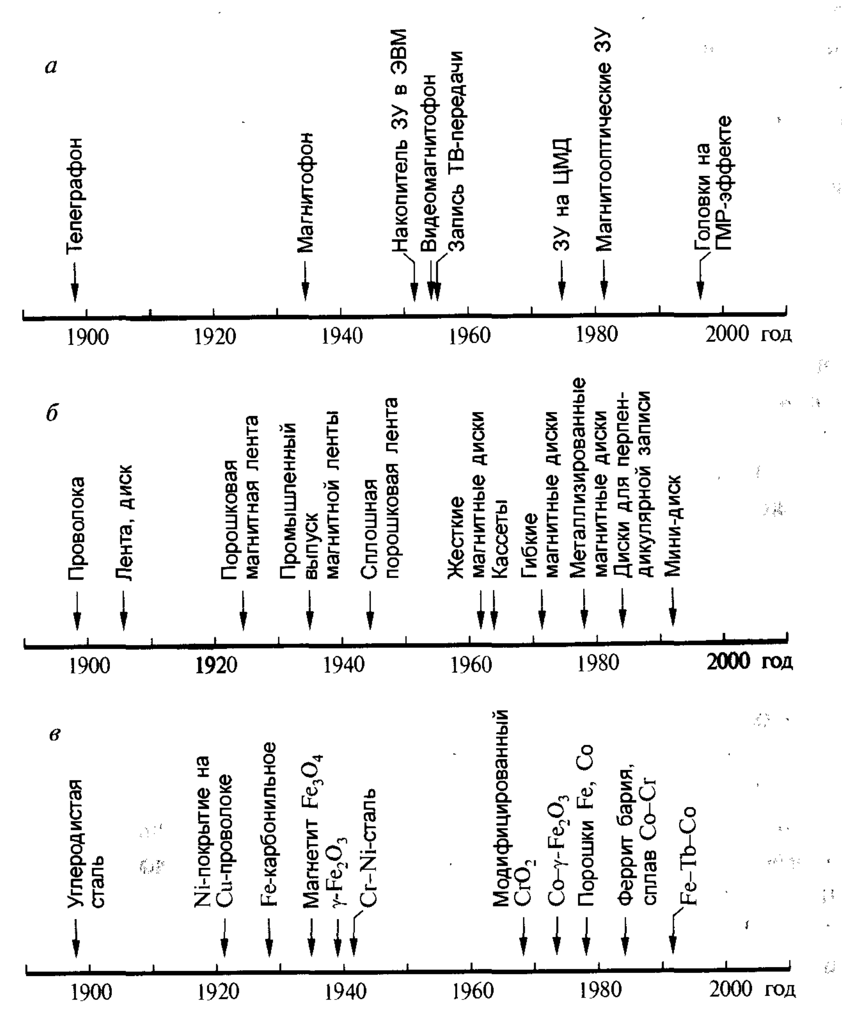


Рис. 8.8. Схема развития материалов для магнитной записи за XX век: *а* – приборы и устройства; *б* – компоненты и блоки; *в* – материалы

магнитной записи была стальная рояльная проволока диаметром 0,5...1 мм, намотанная в виде цилиндрической спирали на немагнитный валик. В процессе записи или воспроизведения валик вместе с проволокой вращался относительно магнитной головки, которая перемещалась параллельно его оси, скользя по виткам проволоки, как по резьбе ходового винта.

Основные недостатки металлических носителей, остановившие их практическое применение, проявились в эксплуатации. Это скручивание и коррозия, трудность соединения проволоки или стальной ленты в случае обрыва, а главное – большая масса металлического носителя, затрачиваемая на единицу времени записи. Например, для магнитной записи докладов на Международном конгрессе в Копенгагене в 1908 г., производимой в течение 14 ч, потребовалось 2500 км (примерно 100 кг) проволоки.

В 1925 г. И. И. Крейчману в СССР и в 1928 г. Ф. Пфлеймеру в Германии были выданы патенты на носители записи, у которых на бумажную, пластмассовую или какую-либо другую гибкую немагнитную подложку нанесен рабочий слой, состоящий из магнитного порошка, диспергированного в немагнитной связующей среде. Этот тип носителя в виде порошковой магнитной ленты получил в дальнейшем наибольшее распространение. В качестве активного материала рабочего слоя сначала использовали порошок карбонильного железа (полученный методом термического разложения пентакарбонила железа). С 1935 г. стали применять порошок магнетита Fe_3O_4, а с 1939 г. – порошок гамма-оксида железа (γ-Fe_2O_3). Для материала подложки использовали ацетилцеллюлозу. Выпуск порошковых магнитных лент вместе с изобретением способа устранения нелинейных искажений сигнала путем высокочастотного подмагничивания в процессе записи стал вторым рождением магнитной записи. Созданный в 1934 г. специально для работы с порошковой магнитной лентой аппарат получил новое наименование – *магнитофон.*

В 1952 г. начали использовать магнитные ленты для запоминания информации в ЭВМ, а в 1956 г. – для записи телевизионных передач. Магнитные ленты стали применять в системах программного управления и в телеметрических комплексах. Вместо магнитного порошка со сферической формой частиц стали широко применять порошки с игольчатыми частицами. Это позволило путем приложения магнитного поля в процессе изготовления ленты ориентировать в одном направлении (направлении записи) магнитные частицы и благодаря этому значительно повысить характеристики готовой ленты.

В 1960–1970-е годы развитие носителей магнитной записи продвинулось вперед с разработкой новых магнитных материалов. Был создан новый магнитный порошок с высокими магнитными свойствами, состоящий из диоксида хрома (CrO_2). Появились новые модификации порошков оксида железа – с более мелкими частицами и с добавкой кобальта, что привело к повышению магнитных свойств и улучшению их температурной стабильности.

В 1970–1980-е годы в носителях наряду с оксидными магнитными порошками вновь, как в 1934 г., стали использовать в качестве активного материала рабочего слоя металлические магнитные порошки железа и его сплавов, в частности, с кобальтом. Отличие современных металлических порошков от применявшихся в первых промышленных лентах в значительно меньшем размере, удлиненной форме частиц и более высокой коэрцитивной силе. Использование таких порошков позволило в несколько раз увеличить плотность записи, хотя и потребовало увеличения токов записи и подмагничивания из-за их большой коэрцитивной силы.

Одновременно с выпуском лент с металлическими магнитными порошками начался промышленный выпуск магнитных лент со сплошным металлическим рабочим слоем, которые получают путем вакуумной металлизации полиэтилентерефталатной подложки. Рабочий слой из Co–Ni-сплава имеет пониженную толщину (0,1...0,2 мкм) по сравнению с рабочим слоем порошковой магнитной ленты (1 мкм), так как для достижения одинакового значения остаточного магнитного потока из-за отсутствия немагнитного связующего нужен меньший объем рабочего слоя. Отсюда следует, что при общей толщине ленты 5...10 мкм в кассете данного объема может поместиться на 10 % больше ленты со сплошным металлическим слоем, чем с порошковым. Другими словами, лента со сплошным рабочим слоем обладает большей информационной емкостью на единицу объема.

Представление о современных порошковых носителях и материалах запоминающей среды можно получить из данных табл. 8.12.

Для того чтобы разобраться в важности различных параметров материалов магнитной записи, рассмотрим основные требования к ним. Можно рассматривать отдельно характеристики качества процессов записи, хранения информации и воспроизведения (рис. 8.9). Наиболее общие требования таковы – легкость, точность и плотность записи, стабильность хранения информации, легкость и точность воспроизведения. Эти требования зачастую противоречат друг другу, что на рисунке

Таблица 8.12. **Характеристики магнитных порошков для материалов запоминающей среды и рабочего слоя носителя информации**

Характеристика	γ-Fe_2O_3	Co–γ-Fe_2O_3	CrO_2	$BaFe_{12}O_{19}$	Fe
			Порошок		
Форма частиц, мкм	Игольчатая	Игольчатая	Игольчатая	Пластинчатая	Игольчатая
Средний размер:					
длина, мкм	0,2...0,5	0,2...0,4	0,2...0,4	h = 0,01...0,03	0,05...0,2
диаметр, мкм	0,02...0,06	0,02...0,06	0,02...0,04	0,05...0,08	–
M_s, кА/м	320	375	368	320	1185
B_s, Тл	0,40	0,47	0,46	0,40	1,49
K_1, кДж/м^3	– 4,64	100 при 4 % Co	20	310	48
Тип решетки	Шпинель	Шпинель	ОЦТ (типа рутила)	ГП	ОЦК
			Рабочий слой носителя		
δ, мкм	6...10*	5...10*	5...8*	0,5...5	0,5...1
f_V, %	29...42	29...50	–	–	–
$_IH_c$, кА/м (кЭ)	24...32 (0,3...0,4)	38...80 (0,48...1)	38...50 (0,48...0,63)	60...160 (0,75...2)	80...160 (1...2)
B_r, Тл	0,11...0,14	0,12...0,18	0,14...0,19	0,12...0,13	0,33
B_s, Тл	0,12...0,16	0,14...0,23	0,16...0,21	0,18	0,39
$k_п$	0,80...0,88	0,80...0,87	0,91...0,98	0,65...0,71	0,85
P, бит/мм	≤ 1300	≤ 1700	≤ 1500	≤ 6700	–

Обозначения: M_s – намагниченность насыщения, $B_s = \mu_0 M_s$ – индукция насыщения, B_r – остаточная индукция, K_1 – константа магнитокристаллической анизотропии, δ – толщина рабочего слоя носителя, f_V – объемная доля порошка, $_IH_c$ – коэрцитивная сила по намагниченности, $k_п = B_r/B_s$ – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, P – линейная продольная плотность записи.

* При использовании в электронной вычислительной технике и в аппаратуре точной магнитной записи, где требование наибольшей плотности записи особенно важно, толщина рабочего слоя δ может быть снижена до 2,5 мкм.

отражено линиями связи требований с различными параметрами (шириной дорожки записи b, коэрцитивной силой $_IH_c$, коэффициентом прямоугольности петли гистерезиса $k_п$, намагниченностью насыщения M_s, толщиной рабочего слоя δ и коэффициентом выпуклости петли гистерезиса γ). Знак «+» у линии связи означает, что для выполнения соответствующего требования параметр должен иметь наибольшее значение, а знак «–» – наименьшее значение. Рассмотрим некоторые из требований подробнее.

Чтобы обеспечить *легкость воспроизведения*, как можно больше должно быть значение выходящего из носителя остаточного магнитного потока Φ_r, который взаимодействует с головкой воспроизведения и создает выходной сигнал системы записи. Величина $\Phi_r = B_r\delta b = \mu_0 M_r \delta b$, где $B_r = \mu_0 M_r$ – остаточная индукция материала запоминающей среды, μ_0 – магнитная постоянная, M_r – остаточная намагниченность. Иногда эту формулу предпочитают записывать, используя коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $k_п = B_r/B_s$, где $B_s = \mu_0 M_s$ – индукция насыщения. Тогда $\Phi_r = k_п B_s \delta b$.

Стабильность информации: носитель информации должен ее сохранять неограниченное время. Стабильность записанной информации тем выше, чем больше работа перемагничивания, которая равна $\gamma k_п H_c B_s$, где γ – коэффициент выпуклости петли гистерезиса.

Плотность записи. При продольной записи векторы намагниченности лежат в плоскости магнитного носителя и по обе стороны магнитного перехода магнитного потока направлены навстречу друг другу. Минимальная длина однородно намагниченных участков l (размер бита записанной информации) определяет линейную продольную плотность записи $P = 1/l$. Магнитостатическая энергия взаимодействия двух соседних встречно намагниченных участков длиной l равна приблизительно

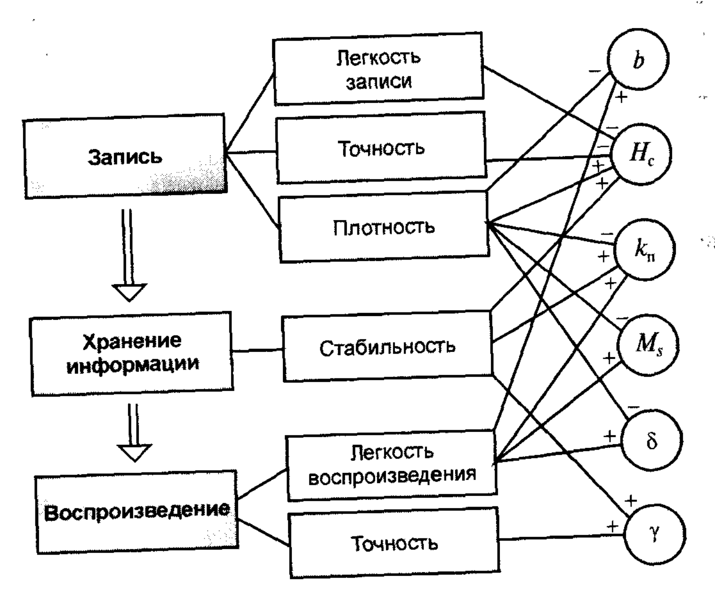


Рис. 8.9. Схема взаимосвязи требований к материалам для магнитной записи

$\mu_0 (2k_п M_s)^2(\delta/l)$. Стремление системы уменьшить эту энергию приводит к увеличению l, т. е. к увеличению расстояния между соседними доменными границами. Однако для такого самопроизвольного перемагничивания необходимо совершить работу $\gamma k_{п\, I}H_c\mu_0 M_s$.

Приравнивая эти величины, получим оценку для продольной плотности записи $P = \gamma_I H_c/(4\, k_п M_s \delta)$, из которой видны пути повышения P. Из этой оценки виден основной недостаток продольной системы записи — противоречие между плотностью записи и величиной сигнала воспроизведения, определяемого остаточным магнитным потоком. От так называемой «магнитной толщины» $M_r\delta$ они зависят по-разному: плотность записи обратно пропорционально, $P \sim (M_r\delta)^{-1}$, а остаточный магнитный поток прямо пропорционально, $\Phi_r \sim M_r\delta$. Это означает, что чем выше плотность записи, тем слабее сигнал воспроизведения.

Материалы для перпендикулярной магнитной записи

В 1984 г. впервые промышленностью выпущены в качестве носителей магнитные диски для *перпендикулярной магнитной записи*, для которой требования легкости и высокой плотности записи друг другу не противоречат. При перпендикулярной магнитной записи намагниченность направлена преимущественно перпендикулярно к поверхности рабочего слоя, а разноименные полюсы намагниченных участков расположены на его противоположных сторонах. Поэтому поля от соседних участков с противоположной ориентацией намагниченности стабилизируют состояние перемагниченного участка (в отличие от продольной записи), что позволяет уменьшить минимальные размеры стабильных доменов. Оценка плотности записи имеет вид: $P \sim M_s/(AK_{u1}\delta^2)^{1/4}$, где A — константа обмена, K_{u1} — константа одноосной магнитной анизотропии. Существенно, что в отличие от продольной записи, минимальный размер однородно намагниченной области (размер бита информации) не ограничен снизу требованиями к сигналу воспроизведения.

Перпендикулярная запись позволила обеспечить в 80-е годы в несколько раз более высокую плотность накопления информации по сравнению с продольной записью. Один из использованных для перпендикулярной записи материалов — феррит бария (табл. 8.12). Теоретический предел плотности перпендикулярной записи достигает рекордного значения — около 20 000 бит на 1 мм дорожки записи. Практически полученная плотность перпендикулярной записи на феррите бария составила примерно 6 700 бит/мм.

К материалам с перпендикулярной магнитной анизотропией можно отнести материалы с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД). Работы по использованию ЦМД в запоминающих и логических устройствах были начаты еще в 1967 г. фирмой «Белл» (США). Со значением «1» можно сопоставить наличие домена в определенной точке среды, а со значением «0» — его отсутствие. Разработаны способы, позволяющие генерировать и разрушать ЦМД, перемещать их в двух направлениях, фиксировать их присутствие или отсутствие (считывать информацию). Емкость отдельного устройства (чипа) на ЦМД может составлять 10^5 бит. Поверхностная плотность записи определяется минимальным диаметром ЦМД. Чем меньше коэрцитивная сила, тем выше быстродействие ЦМД-устройства. Обычно $_IH_c$ должна быть не больше 10 А/м. Основные материалы для ЦМД-устройств приведены в табл. 8.13.

Наиболее типичным представителем металлических носителей перпендикулярной магнитной записи являются микрокристаллические пленки $Co_{80}Cr_{20}$, хотя интенсивно изучаются и множество других сплавов (CoCrPt, $Co_{80}Pt_{20}$, $Fe_{50}Pt_{50}$ и др.).

Для характеристики перпендикулярной магнитной анизотропии используют константу одноосной магнитной анизотропии K_{u1}, которая характеризует энергию магнитной анизотропии $E = K_{u1}\sin^2\varphi$, где φ — угол отклонения вектора спонтанной намагниченности от нормали. Энергия E минимальна при $\varphi = 0$. Пленки для перпендикулярной магнитной за-

***Таблица 8.13.* Материалы с цилиндрическими магнитными доменами**

Материал	Свойства, особенности технологии или применения
Ортоферриты $RFeO_3$, где R — редкоземельный элемент (Y, Sm, Eu, Er, Yb)	Высокая подвижность доменных границ, прозрачность в красном свете ($\lambda = 0{,}6$ мкм). Плотность информации невелика: $10^3...10^4$ бит/см^2
Ферриты-гранаты $R_3Fe_5O_{12}$	Плотность информации выше: $10^5...10^6$ бит/см^2, но подвижность доменных границ ниже, чем у ортоферритов. Применяются в виде монокристаллических пленок
Аморфные магнитные пленки сплавов Gd–Co и Gd–Fe	Плотность информации до 10^9 бит/см^2. Относительно низкая стоимость. Недостатки — низкая термостабильность и низкое электрическое сопротивление
Гексагональные ферриты $BaFe_{12}O_{19}$ и др.	Высокая намагниченность насыщения. Субмикронное ЦМД, однако низкая подвижность, что ограничивает применение

писи примерного состава $Co_{80}Cr_{20}$ имеют микрокристаллическую структуру, состоящую из столбцов диаметром в несколько десятков нанометров, расположенных перпендикулярно плоскости пленки. Требуемые магнитные свойства достигаются, если пленки обладают аксиальной кристаллической текстурой с осью *c* гексагональной решетки (осью легкого намагничивания), расположенной вдоль нормали к пленке. Такая текстура формируется в процессе роста. Однако этого еще недостаточно для расположения вектора намагниченности перпендикулярно плоскости пленки. Константа магнитной анизотропии K_{u1} должна быть больше магнитостатической энергии, связанной с размагничивающим фактором $N_\perp$ в направлении к плоскости пленки: $K_{u1} > (1/2)\,\mu_0\, N_\perp M_s^2$. Поскольку для плоской пленки $N_\perp = 1$, то используя фактор качества $Q = 2K_{u1} / \mu_0 M_s^2$, это условие записывают в виде $Q > 1$, а используя константу перпендикулярной анизотропии $K_\perp = K_{u1} - (1/2)\,\mu_0 M_s^2$, — в виде $K_\perp > 0$.

Изучая концентрационные зависимости намагниченности насыщения и константы магнитной анизотропии сплавов системы Co–Cr (рис. 8.10), становится понятно, почему оптимальный состав материала для перпендикулярной записи близок к $Co_{80}Cr_{20}$. Сплавы с малым содержанием хрома из-за высокой намагниченности имеют отрицательную константу перпендикулярной анизотропии (фактор качества меньше 1) и намагниченность неперпендикулярна плоскости пленки. В сплавах с повышенным содержанием хрома мала намагниченность (при содержании хрома больше 25...28 % (ат.) Cr сплавы при комнатной температуре парамагнитны). В сплаве $Co_{78,5}Cr_{21,5}$ получена плотность записи 8000 бит/мм при уровне падения сигнала на 50 %. Важно отметить, что указанное значение плотности записи ограничено сверху не природой материала (минимальным размером домена), а разрешением использованной магнитной головки воспроизведения, которое определяется шириной ее главного магнитного полюса (в данном случае 0,25 мкм). Головка не способна считывать информацию с носителя, который имеет размеры доменов намного меньше размера полюса головки. Поэтому совершенствование магнитных материалов для перпендикулярной магнитной записи шло вместе с развитием устройств и созданием новых методов записи и воспроизведения. Был разработан метод *термомагнитной записи.* Этот метод применяется на пленках, обладающих перпендикулярной анизотропией. Запись информации осуществляется путем кратковременного нагрева под воздействием лазерного участка пленки, находящегося в магнитном поле. Поле при этом подбирается с таким расчетом, чтобы при отсутствии нагрева пленки его величина была недостаточной для перемагничивания

пленки. Только при достаточно высокой температуре — такой, что коэрцитивная сила уменьшается в 3–4 раза, пленка перемагничивается. Поэтому случайное воздействие магнитного поля не может исказить записанную информацию — для этого нужно одновременное воздействие магнитного поля и лазерного луча.

Минимальные размеры, соответствующие одному биту информации, определяются диаметром сфокусированного лазерного луча. В силу дифракционных ограничений на степень фокусировки сложно рассчитывать на размер бита, существенно меньшего длины волны записывающего лазера (обычно 0,78...0,82 мкм). Это ограничивает предельную плотность записи. В настоящее время ведутся работы по увеличению плотности термомагнитной записи на магнитооптических дисках путем создания искусственного потенциального рельефа, задающего размер записанного лазером домена.

Считывание информации может осуществляться индукционным методом с помощью магнитных головок. Однако для описанных выше материалов с перпендикулярной анизотропией получил распространение магнитооптический метод. В этом методе воспроизведения информации поляризованный лазерный луч направляется на поверхность пленки. После отражения луч регистрируется фотоприемником. Благодаря эффекту Керра, угол поляризации светового луча при отражении изменяется в зависимости от направления намагниченности пленки. Это позволяет различить области пленки с различной ориентацией намагниченности. В качестве рабочего слоя таких носителей (они называются *магнитооптическими*) должны применяться материалы с перпендикулярной анизотропией, характеризующиеся высоким значением угла магнитооптического вращения Керра (максимального угла вращения плоскости поляризации). Кроме того, необходимо исключить использование при записи слишком мощных лазе-

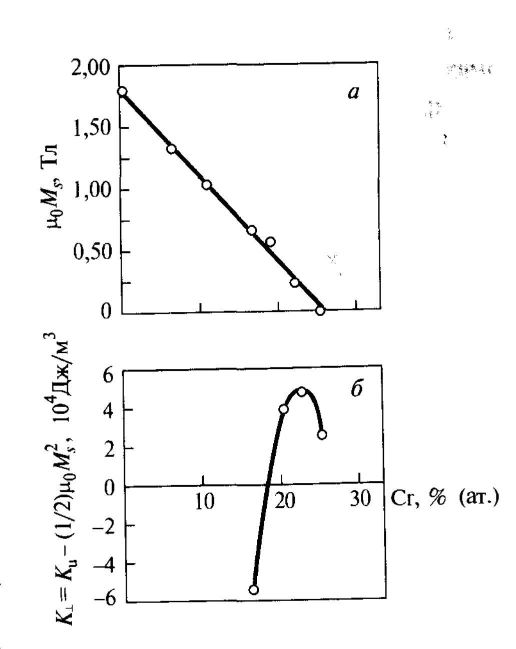


Рис. 8.10. Зависимости намагниченности насыщения (*а*) и константы анизотропии (*б*) от содержания хрома

ров. Различают два класса материалов для магнитооптических носителей с использованием термомагнитной записи – с записью в точке Кюри (T_c) и с записью в точке компенсации ($T_к$). Материалы первой группы должны иметь невысокую T_c, чтобы лазерный луч вызвал необходимое снижение коэрцитивной силы под влиянием повышения температуры до критической для магнитного упорядочения. Материалы второй группы имеют высокую T_c, и термомагнитная запись осуществляется, когда температура в пятне, нагретом лучом лазера, поднимется настолько выше $T_к$, что коэрцитивная сила становится достаточно низкой для перемагничивания.

Материалами, в наибольшей степени удовлетворяющими всем перечисленным требованиям, являются аморфные пленки, полученные из сплавов редкоземельных элементов (тербия, гадолиния, диспрозия) с переходными металлами (железом, кобальтом), например $Tb_{28}Fe_{50}Co_{22}$. Конкретное содержание компонентов подбирают, исходя из условия близости температуры компенсации к 20 °С (при этом коэрцитивная сила максимальна и сильно уменьшается при нагреве), максимального угла вращения плоскости поляризации (максимальный сигнал воспроизведения) и наибольшего фактора качества Q.

В 1990-е годы два открытия совершили революцию в области сверхплотной записи информации – создание принципиально новых головок воспроизведения на основе гигантского магниторезистивного эффекта (ГМР-эффекта) и создание многослойных нанокристаллических пленочных структур с антиферромагнитной связью и обменным закреплением.

Высокочувствительные головки на гигантском магниторезистивном эффекте (ГМР)

В 1988 г. А. Фертом (A. Fert) с сотрудниками во Франции и П. Грюнбергом (P. Gruenberg) в ФРГ был открыт гигантский магниторезистивный эффект в многослойных тонкопленочных структурах. Они наблюдали большие (50 и 6 % соответственно) изменения электрического сопротивления при изменении магнитного поля. Эксперименты проводились при низких температурах в очень больших магнитных полях. Для получения пленочных многослойных структур использовался малопроизводительный метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако довольно скоро после открытия ГМР-эффекта усилиями исследователей из фирмы «IBM» (США) в результате опробования свыше 50 тысяч комбинаций слоев разного состава и толщин были найдены материалы,

получаемые промышленным способом магнетронного распыления, которые позволили наблюдать ГМР-эффект при комнатной температуре и в небольших магнитных полях. Уже в 1997 г. фирма «IBM» осуществила промышленный выпуск жестких магнитных дисков ЭВМ с головками считывания, работающими на ГМР-эффекте. В жестких дисках головки чтения на основе ГМР-эффекта способны обнаружить в несколько раз более слабые магнитные поля, чем позволяет использование предшествующих технологий, и поэтому размер микроскопических магнитных областей, хранящих на диске биты информации, может быть еще более уменьшен, а скорость считывания значительно повышена. С 1997 г., после создания компанией IBM первого жесткого диска со считывающими головками на основе ГМР-эффекта, плотность хранения информации ежегодно удваивается.

ГМР-устройства используют чередующиеся сверхтонкие слои магнитного и немагнитного материалов (в IBM такую структуру называют спиновым клапаном). Самый простой вариант включает в себя три слоя: два ферромагнитных слоя, разделенных немагнитным проводником. Роль немагнитного проводника выполняет рутений. Этот металл является парамагнетиком, но когда толщина Ru-слоя составляет всего несколько атомных слоев, через него осуществляется обменная связь между ферромагнетиками. Эта обменная связь в зависимости от толщины Ru-слоя может быть как ферромагнитной, так и антиферромагнитной. В последнем случае, который и используют на практике, намагниченности ферромагнитных слоев ориентированы противоположно.

Главный источник ГМР-эффекта – так называемое спин-зависимое рассеяние. Как известно, причина существования электрического сопротивления металлов – рассеяние электронов проводимости. При протекании электрического тока электроны проводимости рассеиваются по-разному в зависимости от ориентации их спина по отношению к намагниченности слоя. Об этом явлении и говорят как о спин-зависимом рассеянии. Природу его можно объяснить следующим образом. В ферромагнитных d-металлах из-за наличия ферромагнитного обменного взаимодействия энергия электронов с разной ориентацией спинов различна – энергия электронов со спином «вверх» (ориентированным вдоль намагниченности ферромагнетика) более низкая, чем у электронов со спином «вниз». В результате плотность состояний вблизи уровня Ферми для электронов с разными направлениями спинов также различается. Но плотность состояний вблизи энергии Ферми определяет вероятность рассеяния. Поэтому средняя длина свободного пробега у электро-

нов с разными направлениями спинов неодинакова – имеет место спин-зависимое рассеяние.

В спиновом клапане с антиферромагнитно-связанными слоями ферромагнетиков намагниченности этих слоев в отсутствие внешнего магнитного поля антипараллельны. Толщина немагнитного слоя (Ru) очень мала, меньше длины свободного пробега электрона, поэтому в рутении электроны практически не рассеиваются. Следовательно, электрон проводимости при протекании тока переходит из одного слоя в другой, с противоположным направлением намагниченности, и вероятность рассеяния электрона должна измениться. В этом случае спиновый клапан обладает повышенным сопротивлением. Если же к многослойному образцу приложить достаточно большое внешнее магнитное поле, то намагниченности ферромагнитных слоев установятся параллельно и сопротивление понизится. Рис. 8.11 показывает относительное изменение электрического сопротивления спинового клапана с приложением магнитного поля.

Для того чтобы спин-зависимое рассеяние определяло значительную часть сопротивления, слои должны быть тоньше, чем длина свободного пробега электрона в массивном материале (~ 10 нм для большинства ферромагнетиков).

Дополнительные данные о материалах металлических наноструктур, размерах слоев и последовательности их расположения приведены в табл. 8.14.

Создание высокочувствительных ГМР-головок чтения позволило избавиться от ограничения, налагаемого на плотность записи малым раз-

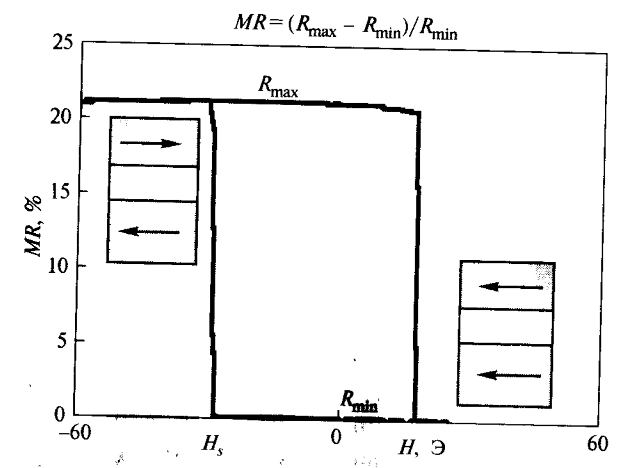


Рис. 8.11. Изменение электрического сопротивления при намагничивании полем

Таблица 8.14. **Многослойные наноструктуры для датчиков и магнитных головок, использующих гигантский магниторезистивный эффект (ГМР)**

Расположение слоев[1]	Название структуры[2]	Материалы	Толщина слоев, нм	$\Delta R/R$, %	H_s[4], кА/м
Ф/Н/Ф	Нефиксированная сэндвич-структура (unpinned sandwich), спиновый клапан	Ф: Fe, Co, Ni и сплавы; Н: Cu	Ф: 4...6; Н: 3...5	4...9	2,4...5
АФ/Ф/Н/Ф или АФ/$Ф_1$/Н/$Ф_2$	Фиксированная сэндвич-структура	Ф: то же (например, $Ф_1$ – Co, $Ф_2$ – NiFe); Н: Cu; АФ: MnFe, NiO	То же	(3...7)	(0,6...2)
Ф/П/Ф	Нефиксированная АФС-структура[3]	Ф: то же (CoPtCrB и др.); П: Ru	Ф: 4...6; П: 1,5...2	**14**	–
АФ/Ф/П/Ф или АФ/$Ф_1$/П/$Ф_2$	Фиксированная АФС-структура (несимметричный спиновый клапан)	Ф: то же; П: Ru; АФ: MnFe, NiO	То же	4...20	0,8...6
АФ/Ф/П/Ф/П/Ф/АФ	Симметричный спиновый клапан	То же	То же	–	–
Ф/И/Ф	Магнитный туннельный переход (magnetic tunnel junction)	Ф: Fe, Co, Ni и сплавы; И: Al_2O_3	Ф: 5...8; И: 1,5...2	10...25	0,1...10

Примечания:

1. Обозначения слоев: Ф – ферромагнитный проводящий слой ($Ф_1$ и $Ф_2$ – ферромагнетики разного состава); Н – немагнитный проводящий слой нормального металла; П – проводящий слой переходного *d*-металла такой толщины, чтобы осуществлялась антиферромагнитная связь; АФ – антиферромагнетик (этот слой называют также обменным); И – изолирующий слой (туннельный барьер).
2. Терминология не устоялась, поэтому приводятся варианты названий. В фирме «IBM», которая первая осуществила промышленный выпуск жестких дисков с головками на ГМР-эффекте, все многослойные структуры (за исключением магнитного туннельного перехода) называют *спиновыми клапанами (вентилями)*.
3. АФС – антиферромагнитно-связанная.
4. H_s – поле насыщения.

решением традиционных головок. Бит информации в принципе может быть считан при размере порядка 10 нм. Поэтому для высокоплотной записи материалы должны быть нанокристаллическими. Но уже при размере частиц порядка нескольких десятков нанометров наблюдается суперпарамагнитный эффект – из-за тепловых колебаний вектор намагниченности мелкой частицы не способен сохранять свою ориентацию достаточно долгое время. Другими словами, термические флуктуации разрушают хранимую информацию. Казалось, что существует суперпарамагнитный барьер плотности записи, проводящий границу физически достижимого значения плотности записи (≈ 6 Гбит/см^2). В современных материалах для рабочего слоя жестких дисков ЭВМ такой барьер удалось преодолеть.

Ключ к созданию нанокристаллических материалов с повышенной температурной стабильностью хранения информации – многослойные антиферромагнитно-связанные структуры. Обычная запоминающая среда для рабочего слоя жестких дисков – это сплав CoPtCrB. Стабильность сплава повышается при использовании многослойной структуры с антиферромагнитной связью, обусловленной введением промежуточного слоя рутения толщиной в три атомных слоя. Последовательность расположения слоев в такой структуре имеет вид: CoPtCrB/Ru/CoPtCrB. Для получения высокой плотности записи должно быть мало произведение остаточной намагниченности на толщину рабочего слоя ($P \sim (M_r\delta)^{-1}$), но это приводит к уменьшению амплитуды сигнала воспроизведения. В случае антиферромагнитно-связанной структуры противоположные ориентации намагниченности делают всю структуру похожей на более тонкую, чем она есть в действительности. Формально это описывается введением эффективной «магнитной толщины» $(M_r\delta)_{эфф} = (M_r\delta)_1 - (M_r\delta)_2$, где индексы 1 и 2 относятся к ферромагнитным слоям с противоположной намагниченностью. Вследствие этого, антиферромагнитная связь позволяет добиться повышения плотности записи без уменьшения физической толщины рабочего слоя δ. Результатом исследований фирмы IBM стал промышленный выпуск жестких дисков с поверхностной плотностью записи 4 Гбит/см^2 на основе сплава с размером зерен 8,5 нм. В 2000 г. та же фирма продемонстрировала в лабораторном масштабе достижение плотности записи 5,4 Гбит/см^2.

В апреле 2000 г. исследователи из японской фирмы «Fujitsu» добились плотности записи на магнитный диск в 8,7 Гбит/см^2. Тем самым они обогнали, на тот момент, своего основного конкурента IBM. Новый способ, предложенный «Fujitsu», предполагает использование дополни-

тельного кобальт-рутений-кобальтового подслоя, который является сложным ферромагнетиком и оказывает влияние на основной магнитный слой. Суть этого влияния состоит в повышении стабильности магнитных полей записываемого слоя и предотвращении спонтанного размагничивания и, следовательно, потери информации. Предложенная технология позволяет применить перпендикулярную запись и повысить плотность записи теоретически до 50 Гбит/см^2.

8.4. ФЕРРИТЫ

Ферритами называют магнитные материалы со структурой ионных кристаллов, которые относятся к большому классу нескомпенсированных антиферромагнетиков, или ферримагнетиков. Ферриты представляют собой оксидные соединения, получаемые путем спекания оксидов железа (Fe_2O_3) с оксидами других металлов. В отличие от металлических магнитных материалов ферриты обладают огромным электросопротивлением (до 10^{12} Ом · см) и большой скоростью перемагничивания, поэтому они широко применяются в качестве магнитных материалов, работающих при повышенных частотах, включая СВЧ-диапазон [6]. Простейшим ферритом является природный магнетит (Fe_3O_4), или феррит железа. Его структурную формулу можно записать как $FeO \cdot Fe_2O_3$. Природный магнетит практически не используется как магнитный материал ввиду его невысоких магнитных свойств и низкого электросопротивления (10^{-2} Ом · см) из-за присутствия двухвалентных катионов Fe^{+2}.

Классификация ферритов. По типу кристаллической решетки можно выделить четыре группы ферритов:

1) ферриты с кубической кристаллической решеткой типа минерала шпинели ($MgAl_2O_4$), которую можно представить в виде AB_2X_4 (здесь A – двухвалентный катион A^{+2}, B – трехвалентный катион B^{+3}, X – двухвалентный анион X^{-2});

2) ферриты с гексагональной кристаллической решеткой (гексаферриты), среди которых есть два типа ферримагнетиков:

2.1) ферроксдюры со структурной формулой $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (где M – один из двухвалентных металлов – Ba, Ca, Sr или Pb), которые обладают одним направлением легкого намагничивания, совпадающим с гексагональной осью, и являются магнитотвердыми ферритами;

2.2) ферроксплback со структурной формулой $BaO{-}MO{-}Fe_2O_3$, которые обладают плоскостью легкого намагничивания, перпендикулярной

37 — 6928

гексагональной оси, и являются магнитомягкими высокочастотными магнетиками;

3) ферриты со структурой граната ($3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$);

4) ферриты со структурой перовскита ($RFeO_3$), где R – один из трехвалентных РЗМ-ионов).

Магнитомягкие ферриты со структурой шпинели

Ферриты с кубической решеткой шпинели являются наиболее многочисленной и широко применяемой в различных устройствах электронной техники группой ферритов. Их можно разделить на подгруппы, различающиеся между собой:

1) по двухвалентному катиону:

1.1) моноферриты (простые ферриты) со структурной формулой $MO \cdot Fe_2O_3$, где M – двухвалентные катионы Mn, Mg, Ni, Cu, Zn и другие;

1.2) биферриты (смешанные ферриты), содержащие двухвалентные катионы двух металлов, со структурной формулой $M'_xM''_{1-x}Fe_2O_4$;

2) по распределению катионов в кристаллической решетке:

2.1) ферриты с нормальной решеткой шпинели и структурной формулой $M^{+2}[Fe^{+3}{}_2]O_4$, означающей, что катионы M^{+2} располагаются в тетраэдрических порах кубической решетки, окруженные четырьмя анионами O^{-2}, а катионы Fe^{+3} – в октаэдрических порах, окруженные шестью анионами O^{-2};

2.2) ферриты с обращенной решеткой шпинели и структурной формулой $Fe^{+3}[M^{+2}Fe^{+3}]O_4$;

2.3) ферриты с промежуточной решеткой шпинели и структурной формулой $Fe^{+3}_{1-x}M^{+2}_x[M^{+2}_{1-x}Fe^{+3}_{1+x}]O_4$.

В большинстве своем ферриты со структурой шпинели являются смешанными ферритами на основе марганцевого $MnFe_2O_4$, никелевого $NiFe_2O_4$, литиевого $Li_2Fe_2O_4$ или магниевого $MgFe_2O_4$ ферритов. В качестве второго катиона могут быть катионы Mg, Zn, Ni, Cu, Co, Mn и другие. В настоящем издании не представляется возможным рассмотреть все многообразие ферритов-шпинелей. Поэтому остановимся лишь на некоторых их особенностях на примере (Ni–Zn)-, (Mn–Zn)- и (Li–Zn)-ферритов.

При описании свойств различных марок ферритов приводят обычно четыре вида характеристик:

1) статические характеристики, которые позволяют оценить магнитные свойства ферритов в квазистационарных условиях;

2) частотные характеристики, которые позволяют оценить электромагнитные свойства ферритов при перемагничивании в переменных магнитных полях;

3) температурные характеристики, которые позволяют оценить температурную стабильность свойств ферритов;

4) амплитудные характеристики, которые позволяют оценить интервал рабочих магнитных полей.

Статические характеристики некоторых смешанных ферритов со структурой шпинели определяют по основной кривой намагничивания. Они включают начальную (μ_0) и максимальную (μ_{max}) магнитную проницаемость, коэрцитивную силу ${}_IH_c$, остаточную (B_r) и максимальную индукцию B_m, которая достигается в поле $H_m = 30$ Э (табл. 8.15).

Частотные характеристики представляют собой зависимости комплексной магнитной проницаемости ($\mu = \mu' - j\mu''$) и тангенса угла потерь ($\mathrm{tg}\,\delta = \mu''/\mu'$ от частоты перемагничивания f, которые называют магнитными спектрами. На рис. 8.12 в качестве примера показаны магнитные спектры Ni–Zn-ферритов. С увеличением частоты перемагничивания до некоторого значения (граничная частота $f_{гр}$) проницаемость и тангенс угла потерь практически не изменяются, однако при некоторой частоте (различной для разных ферритов) начинается резкое снижение μ' и увеличение μ'' и tg δ. Причины этих изменений связывают с резонансными явлениями при высокочастотном перемагничивании (ферромагнитный резонанс). Граничная частота определяет верхний частотный предел работы различных ферритов. Для Ni–Zn-ферритов – это до 10 МГц, для Mn–Zn-ферритов – до 1 МГц, для Li–Zn-ферритов – до 100 МГц.

Температурные характеристики представляют собой зависимость магнитной проницаемости от температуры (рис. 8.13). По этой характеристике определяют максимальную рабочую температуру $T_{раб}$, при которой магнитная проницаемость оказывается не менее 0,8 от магнитной проницаемости при комнатной температуре. Для Ni–Zn-ферритов $T_{раб}$ достигает 350 °C в зависимости от технологии синтеза ферритов, для Mn–Zn-ферритов – 180 °C.

Таблица 8.15. Статические характеристики ферритов со структурой шпинели

Феррит	μ_0, Гс/Э	μ_{max}, Гс/Э	B_m, Гс	B_r, Гс	${}_IH_c$, Э
Ni–Zn	360...3000	800...6000	2500	1200...1600	0,1...1,0
Mn–Zn	800...7200	1600...10000	3500...5000	1100...1500	0,1...0,3
Li–Zn	20...120	25...400	1500...2500	100...1700	2,0...5,0

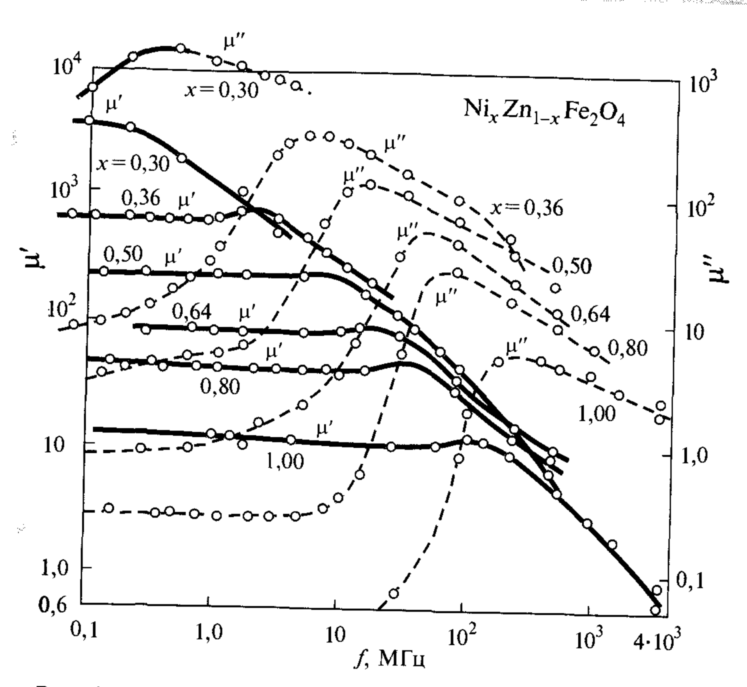


Рис. 8.12. Магнитные спектры Ni–Zn-ферритов

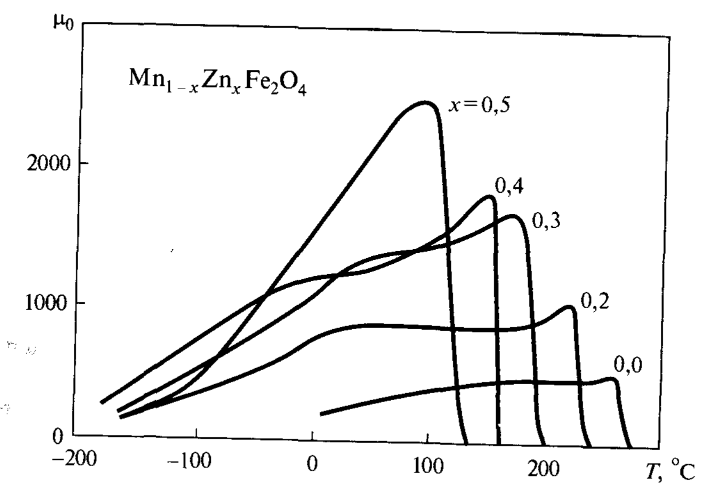


Рис. 8.13. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости Mn–Zn-ферритов

Среди ферритов со структурой шпинели есть особая группа ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), которые широко используются в импульсной технике. Для этих ферритов важными характеристиками являются параметр, определяющий прямоугольность петли гистерезиса, и время их перемагничивания. Прямоугольность петли гистерезиса можно оценивать с помощью двух параметров (рис. 8.14): по относительной остаточной индукции B_r/B_m или по коэффициенту прямоугольности R_s, который определяется как отношение $B(-H_m/2)/B(H_m)$. Самое примечательное заключается в том, что в Mg–Mn, Mg–Mn–Zn и других смешанных ферритах наблюдается «спонтанная» прямоугольность петли гистерезиса в изотропном (не текстурованном) состоянии. Ферриты с ППГ широко используются в запоминающих, логических и переключающих устройствах электронной техники.

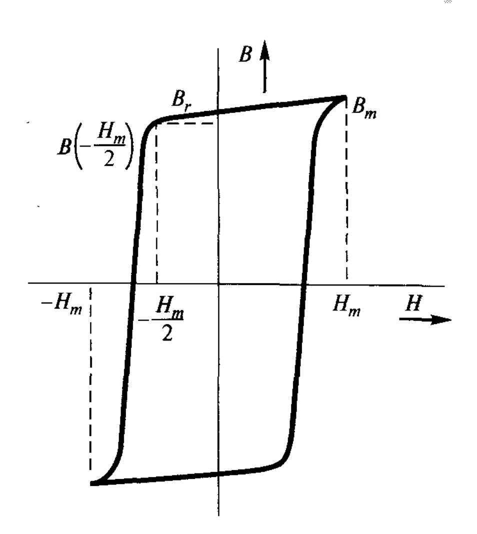


Рис. 8.14. К определению прямоугольности петли гистерезиса

Ферриты с гексагональной кристаллической структурой (гексаферриты)

Кристаллическая структура гексаферритов представляет собой плотноупакованную гексагональную решетку из анионов кислорода O^{-2}, в октаэдрических порах которой располагаются трехвалентные катионы Fe^{+3}. Наиболее известной из этих структур является структура минерала магнетоплюмбита $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ (или $PbFe_{12}O_{19}$). Основные гексаферриты со структурой магнетоплюмбита, представляющие интерес как магнитные материалы, по своим химическим составам можно расположить в тройной диаграмме $BaO–MO–Fe_2O_3$ (рис. 8.15), где в качестве двухвалентного металла M могут быть Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg и др.

Феррит *M* ($BaO \cdot 6Fe_2O_3$) (здесь и далее использованы обозначения фаз, принятые на диаграмме рис. 8.15) является магнитотвердым материалом с высокой константой одноосной анизотропии. При изготовлении анизотропных постоянных магнитов из феррита бария по порошковой технологии и прессовании порошков в магнитном поле получают достаточно

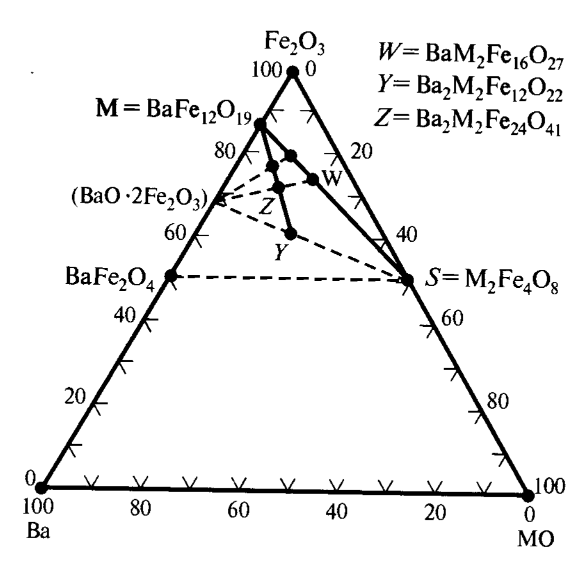


Рис. 8.15. **Наиболее** важные составы ферритов в тройной диаграмме $BaO-MO-Fe_2O_3$

высокие магнитные свойства: намагниченность насыщения до 0,47 Тл, остаточная индукция до 0,35 Тл, коэрцитивная сила $_BH_c$ до 280 кА/м (при теоретическом значении $_IH_c$ около 1360 кА/м) и магнитная энергия до 36 кДж/м^3. Замена катиона Ba на Sr позволяет получать постоянные магниты на основе $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ с магнитной энергией до 40 кДж/м^3. Использование смешанных ферритов $(Ba, Sr)O \cdot 6Fe_2O_3$ при частичной замене катионов железа катионами скандия или хрома позволяет повысить термостабильность их свойств. Поэтому перспективным направлением улучшения свойств магнитотвердых ферритов является поиск оптимального легирования и использования модифицирующих комплексных добавок в сочетании с оптимизацией процессов ферритизации с учетом качества сырьевых материалов и видов ферритообразования, обеспечивающих заданную дисперсность готового к прессованию порошка.

Феррит W можно представить как смесь $M + 2S = BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$, феррит Y – как $2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3$, феррит Z – как смесь $M + Y = 3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$. Все ферриты W, Y и Z имеют плотноупакованную гексагональную решетку с очень большим параметром решетки вдоль гексагональной оси c (до 8,41 нм). В зависимости от двухвалентного катиона M^{+2} эти ферриты имеют или ось, или плоскость легкого намагничивания. Последние из этих ферритов называют иногда ферроксплланами (т. е. с плоскостью легкого намагничивания). В табл. 8.16

Таблица 8.16. **Магнитная симметрия некоторых гексагональных ферритов**

Тип феррита	Двухвалентный катион M^{+2}					
	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Mg
W	↑	↑	⊥	↑	↑	↑
Y	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥
Z	↑	↑	⊥	↑	↑	↑

↑ – ось легкого намагничивания,
⊥ – плоскость легкого намагничивания.

показана магнитная симметрия этих гексагональных ферритов. Ферроксплланы при невысокой магнитной проницаемости могут работать в качестве магнитомягкого материала при частотах перемагничивания до 1000 МГц.

Ферриты со структурой граната

Структурную формулу ферритов-гранатов можно представить как $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где M – трехвалентный катион РЗМ. Элементарная кристаллическая ячейка ферритов-гранатов состоит из четырех подобных молекул. Наиболее распространенным среди ферритов-гранатов является феррит иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$) с намагниченностью насыщения более 0,175 Тл, который может быть модифицирован ионами других РЗМ (Sm, Gd, Nd и др.). Ферриты-гранаты на основе иттрия с начальной магнитной проницаемостью до 20 Гс/Э могут успешно работать в приборах СВЧ при частотах до 10^{11} Гц. Эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов используются в магнитооптических приборах для вращения плоскости поляризации света, а пленки с управляемыми цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД) используются в устройствах магнитной памяти. Последний вид эпитаксиальных пленок обладает одноосной наведенной анизотропией, перпендикулярной поверхности пленки. Для получения всех этих качеств очень важным является оптимизация составов эпитаксиальных пленок и технологических параметров их получения.

В заключение следует отметить, что миниатюризация приборов радиоэлектроники и расширение частотного диапазона радиотехнических устройств до $10^3...10^4$ ГГц (до длин волн в доли микрометра) вызывает необходимость создания независимых и управляемых магнитных устройств оптического диапазона. Примером такого устройства можно на-

звать фарадеевский вентиль. Другим направлением в создании новых ферритовых СВЧ-устройств является применение гексаферритов с большой магнитной кристаллографической анизотропией для создания устройств миллиметрового диапазона. К новым направлениям относится также использование в СВЧ-устройствах структур, состоящих из ферритовых и высокотемпературных сверхпроводящих пленок [7]. Расширенный интерес проявляется также к исследованию магнитных свойств пленок на основе Ni–Zn-, Mn–Zn- и других ферритов с нанокристаллической структурой [6].

8.5. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Сверхпроводимость: история и современность

Явление сверхпроводимости было открыто Камерлинг–Оннесом в 1911 г., как полное исчезновение электрического сопротивления ртути при температуре около 4 K (−269 °C) выше абсолютного нуля (Нобелевская премия 1913 г.). Поскольку сразу стал ясен огромный прикладной потенциал сверхпроводимости, с этого времени в течение более чем 90 лет предпринимаются попытки увеличить критическую температуру сверхпроводящего перехода. Оказалось, что среди чистых металлов наибольшую критическую температуру имеет ниобий (9,26 K), а самую низкую – вольфрам (0,015 K). Более высокие значения наблюдались в сплавах. Самой высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние, достигнутой к 1986 г., обладал сплав Nb_3Ge: 23 K (−250 °C). Долгое время, вплоть до середины 50-х годов, сверхпроводимость была совершенно непонятным явлением. Ее безуспешно пытались объяснить Альберт Эйнштейн и Нильс Бор. Лишь спустя двадцать лет после создания квантовой теории, в 1950 г. В.Л. Гинзбургом и Л.Д. Ландау была создана феноменологическая теория перехода в сверхпроводящее состояние. Ее созданию помогло открытие П.Л. Капицей сверхтекучести гелия, которое подсказало трактовку сверхпроводимости как сверхтекучести электронной жидкости. Однако, поскольку свойство сверхтекучести присуще только бозе-системам, состоящим из частиц с целым спином, долгое время оставалось неясным, как возможна сверхтекучесть в электронной (фермионной) системе.

Еще семь лет спустя, в 1957 г., Бардиным, Купером и Шриффером была создана общепринятая сейчас микроскопическая теория сверхпроводимости – «теория БКШ» (Нобелевская премия 1972 г.). Согласно этой теории, часть обычно отталкивающихся друг от друга свободных электронов благодаря взаимодействию с фононами (квантами колебаний кристаллической решетки) образуют связанное состояние (так называемые «куперовские пары»). Эти пары имеют целый спин и при охлаждении «конденсируются», образуя сверхтекучую электронную жидкость. Сверхтекучесть позволяет конденсированным куперовским парам переносить электрический заряд без неупругих столкновений с кристаллической решеткой и оставшимися электронами, а значит и без диссипации энергии. В том же 1957 г. А.А. Абрикосовым был открыт новый класс сверхпроводников – так называемые сверхпроводники II рода, характеризующиеся отрицательным значением энергии границы нормальной и сверхпроводящих фаз. В отличие от ранее известных материалов (в основном чистых металлов, которые стали называться сверхпроводниками I рода), сверхпроводимость II рода допускает возможность проникновения магнитного поля в объем материала в виде квантов магнитного потока, так называемых вихрей Абрикосова, при сохранении нулевого электросопротивления. Из-за существенно более высоких критических значений магнитного поля все практически используемые сегодня сверхпроводящие материалы являются именно сверхпроводниками II рода.

В 1986 г. Беднорцем и Мюллером в исследовательском центре корпорации IBM у сложных соединений оксида меди $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ была обнаружена сверхпроводимость при необычно высокой температуре 30 K (−243 °C) (Нобелевская премия 1987 г.). Эти соединения были названы высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП), а традиционные сверхпроводники стали именоваться низкотемпературными (НТСП). К 1993 г., исследовав множество близких соединений путем замены атомов лантана и бария другими, ученые нашли целый ряд сверхпроводящих материалов на основе оксидов меди, из которых самыми высокотемпературными оказались соединения с иттрием, барием и ртутью, такие как $YBa_2Cu_3CuO_{7-x}$, $Bi_2Sr_2Ca_2CuO_{8+x}$, $Tl_2Ba_2Ca_2CuO_{8+x}$, $Hg_2Ba_2Ca_2CuO_{8+x}$. Максимальная температура сверхпроводящего перехода в ВТСП на сегодняшний день достигает 135...160 K в зависимости от давления (рис. 8.16).

Одновременно явление сверхпроводимости при относительно высоких температурах было обнаружено у органических веществ, в частности, фуллеренов. Сверхпроводимость в органических соединениях была открыта в 80-х годах в тетраметилтетраселенафульвалене Бекгаардовой соли

$(TMTSF)_2PF_6$. После открытия фуллеренов сверхпроводимость была обнаружена в легированных щелочными металлами молекулах C_{60}.

2001 г. ознаменовался рядом крупных достижений. Прежде всего надо отметить рекорд критической температуры сверхпроводящего перехода в фуллеритах, установленный учеными из Bell Laboratories (исследовательский центр компании AT&T): расширяя решетку монокристаллов C_{60} интеркаляцией молекул $CHBr_3$, удалось получить $T_c = 117$ K. В другом кристалле – $CHCl_3/C_{60}$ достигнута $T_c = 80$ K. В 2001 г. сверхпроводимость при нескольких градусах K была найдена в углеродных нанотрубках. В этом же году был обнаружен новый сверхпроводник, имеющий серьезные технологические преимущества перед ВТСП, – диборид магния MgB_2 с критической температурой 39 K.

Динамика роста достигнутой критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние за период с 1911 по 2002 гг. показана на рис. 8.16.

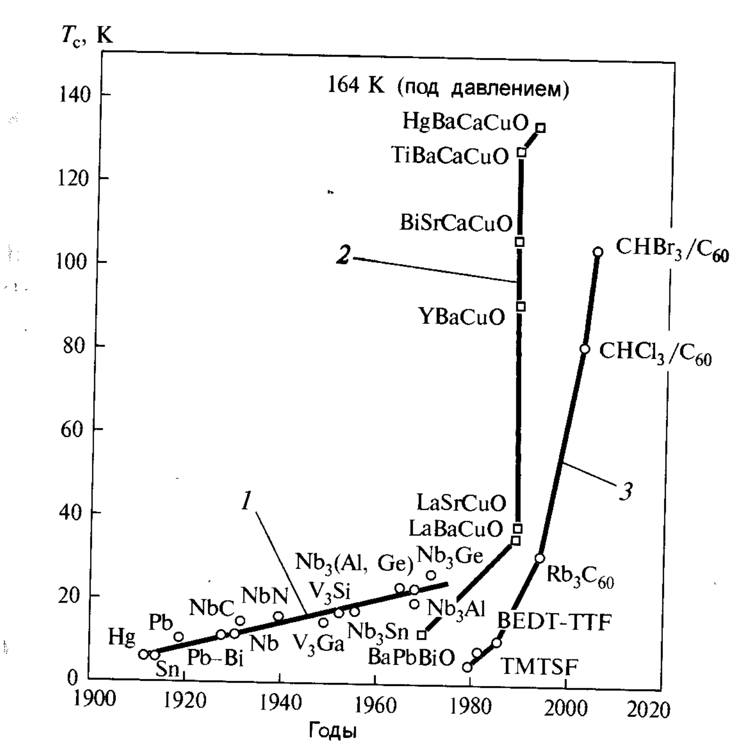


Рис. 8.16. Критическая температура различных сверхпроводящих соединений за 1911–2002 гг.:
1 – металлические сверхпроводники; *2* – ВТСП; *3* – органические сверхпроводники

Основные физические свойства сверхпроводников, лежащие в основе их практических применений, можно сформулировать следующим образом.

- Сверхпроводники в интервале значений ниже критических величин температуры, индукции магнитного поля и плотности электрического тока имеют нулевое сопротивление, т. е. способны нести бездиссипативный постоянный ток без потерь на нагрев проводника. Уровень потерь определяется фактором ρj^2, где ρ – удельное сопротивление, а j – плотность тока. В технических изделиях из сверхпроводников (проводах, кабелях и т. д.) эффективное сопротивление на переменном токе промышленной частоты (50...60 Гц) из-за потерь на гистерезис и вихревые токи хотя и отличается от нуля, но составляет одну десятитысячную или менее от эффективного сопротивления обычного проводника при комнатной температуре.
- При значениях магнитного поля ниже определенного критического значения сверхпроводники обладают идеальным диамагнетизмом – магнитное поле не проникает в объем материала (эффект Мейсснера).
- Магнитный момент сверхпроводящего кольца или полого цилиндра может изменяться только дискретно на величину кванта магнитного потока, равную 2×10^{-7} Гс $\cdot$ см^2.
- Поверхностное сопротивление (импеданс) сверхпроводника при частотах ниже критических в 10–100 раз меньше поверхностного сопротивления хорошо проводящих материалов (медь, алюминий) при тех же температурах.
- В сверхпроводниках возможно протекание тока без падения напряжения через туннельный контакт, образованный двумя сверхпроводниками, которые разделены тонким слоем (масштаба нанометров) диэлектрика (стационарный эффект Джозефсона), либо протекание тока, сопровождаемое при превышении некоторой критической его величины генерацией электромагнитного излучения с частотой, которая определяется разностью потенциалов на контакте (нестационарный эффект Джозефсона).

Первые два из указанных свойств лежат в основе сильноточных сверхпроводниковых технологий, предназначенных для устройств больших мощностей и запасенных энергий. Эти технологии находят непосредственное применение в электроэнергетике, а с некоторыми вариациями – во всех направлениях промышленного производства и транспорта. Остальные свойства используются в слаботочных сверхпроводниковых технологиях, применяемых в телекоммуникационной технике, прецизионном приборостроении, научном и медицинском оборудовании. Основные сверхпроводники, используемые сегодня в технике, и их физические параметры представлены в табл. 8.17.

Таблица 8.17. **Основные сверхпроводящие материалы и их параметры**

Материал	Кристаллическая структура	Анизотропия	Критическая температура T_c, К	Верхнее критическое поле H_{c2}, Тл	Корреляционная длина, нм	Глубина проникновения, нм	Плотность тока распаривания, при $T = 4,2$ К, А/см^2	Плотность критического тока, А/см^2	Сопротивление при $T = T_c$, мкОм·см
NbTi (47% Nb)	Объемно-центрированная кубическая	Пренебрежимая	9	12 (4 К)	4	240	$3,6\times10^7$	4×10^5 (5Тл)	60
Nb_3Sn	A15 кубическая	Пренебрежимая	18	27 (4 К)	3	65	$7,7\times10^8$	$\sim10^6$	5
MgB_2	*P*6/*mmm* гексагональная	2...2,7	39	15 (4 К)	65	140	$7,7\times10^7$	$\sim10^6$	0,4
YBCO	Орторомбическая, слоистый перовскит	7	92	> 100 (4 К)	1,5	150	3×10^8	$\sim10^7$	~ 40...60
Bi-2223	Тетрагональная, слоистый перовскит	50...100	108	> 100 (4 К)	1.5	150	3×10^8	$\sim10^6$	~ 150...800

Коммерческие материалы и приборы на основе сверхпроводимости

Сильноточные технологии

Промышленное производство технических сверхпроводящих материалов было освоено в мире к середине 70-х годов XX в. Активно разрабатывались различные устройства, использующие явление сверхпроводимости, – от лабораторных магнитов для камерных научных исследований в физике, химии, биологии до крупных, индустриального масштаба установок по магнитному удержанию горячей термоядерной плазмы или импульсные источники энергии большой мощности на базе индуктивных накопителей.

Основу технических сверхпроводящих материалов составляли в то время два НТСП-материала. Первый из них – деформируемый сплав Nb–Ti со следующими параметрами: критическая температура 9,6 К при нулевых магнитном поле и токе, критическое магнитное поле 12 Тл при 4,2 К (температура кипения жидкого гелия при нормальном давлении), нулевом токе и критической плотности тока, равной 3×10^9 А·м$^{-2}$ при 4,2 К и в магнитном поле 5 Тл. Стоимость такого материала не превышает нескольких долларов за 1 кА·м.

Вторым сверхпроводником, освоенным промышленностью несколько позже, было интерметаллическое соединение Nb_3Sn, которое расширило диапазон рабочих температур и магнитных полей для сверхпроводниковых устройств. Материал на основе Nb_3Sn имеет критическую температуру 18,3 К при нулевых магнитном поле и токе, критическое магнитное поле около 22 Тл при 4,2 К и нулевом токе, критическую плотность тока более высокую, чем в материалах на основе сплава Nb–Ti, в частности, при 4,2 К в поле 10 Тл плотность тока в нем превышала 10^9 А·м$^{-2}$. Его стоимость составляет примерно 10 долл. за 1 кА·м.

Сами технические сверхпроводящие провода представляли собой сложные композитные конструкции из разнородных материалов с ультратонкими (до долей микрона) нитями собственно сверхпроводника. Наукоемкая технология их изготовления (рис. 8.17) была освоена СССР, США, Японией, ФРГ и другими индустриально развитыми странами.

Значения рабочих магнитных полей и плотностей тока, которых удавалось достичь в сверхпроводниковых устройствах, использующих материалы Nb–Ti и Nb_3Sn при температурах вблизи 4,2 К, практически перекрывали прогнозируемые потребности всего электротехнического и электроэнергетического оборудования. К тому же значительно уменьша-

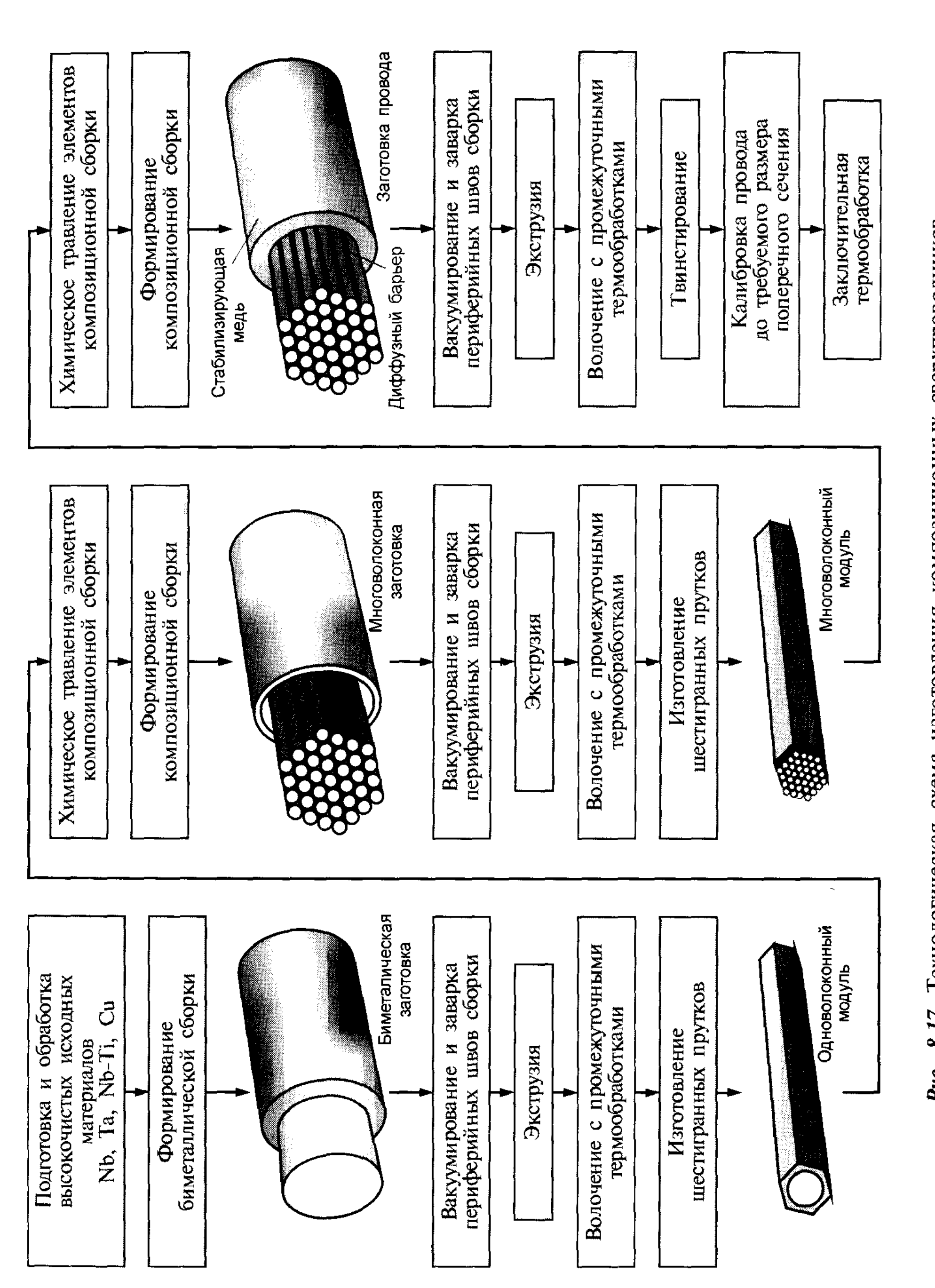


Рис. 8.17. Технологическая схема изготовления композиционных сверхпроводников

лись его омические потери и массогабаритные показатели. Естественно, ожидали, что применение сверхпроводниковых технологий гелиевого уровня температур позволит не только расширить спектр исследовательских установок и устройств специальной техники, но прежде всего окажет преобразующее воздействие на электроэнергетику, транспорт и другие электропотребляющие отрасли экономики.

С середины 60-х годов, когда начались исследования по прикладной сверхпроводимости, в развитых странах разрабатываются сверхпроводниковые варианты практически всех основных электротехнических устройств, которые генерируют, передают, преобразуют и потребляют электроэнергию в промышленном масштабе. В России в течение последних 20 лет созданы и испытаны представительные модели и опытно-промышленные образцы сверхпроводниковых турбогенераторов мощностью от 1 до 20 МВ·А, изготовлены турбогенератор мощностью 300 МВ·А, коллекторные и униполярные двигатели мощностью до 10 МВт, системы движения для морского и железнодорожного транспорта, трансформаторы, токоограничители, гибкие и жесткие линии электропередач, индуктивные накопители энергии.

Это оборудование действительно продемонстрировало выигрыш в КПД и массогабаритных показателях по сравнению с традиционным. И хотя были очевидны пути повышения его надежности до уровня требований энергетических стандартов, промышленного распространения оно не получило. Причин тому несколько. Из-за слишком большого значения фактора ρj^2, или фактора омических потерь, конкурентоспособным сверхпроводниковое оборудование признавалось при больших единичных мощностях, например, генераторы при мощностях более 800...1000 МВ·А, линии электропередач при мощностях более 5 ГВ·А и дальностях в несколько тысяч километров. Большое сопротивление (и не только психологическое) по отношению к новому встречала перспектива использования сложного и на первых порах недостаточно надежного криогенного оборудования гелиевого уровня температур и самого хладагента — дорогого жидкого гелия.

Выйти на коммерческих основаниях за пределы экономических и психологических барьеров смогли три типа сверхпроводниковых устройств гелиевого уровня температур: магниторезонансные томографы со сверхпроводящими магнитами, сверхпроводниковые сепараторы и малые индуктивные накопители энергии. Производство сверхпроводниковых томографов началось в 80-е годы. Благодаря хорошему качеству диагностической информации, связанному с высокой индукцией магнитного

поля, стабильностью во времени и пространственной однородностью так называемого замороженного магнитного поля сверхпроводящего соленоида, к 1990-м годам они сильно потеснили на рынке более дешевые томографы с резистивными или постоянными магнитами. Теперь ежегодно выпускается около 1000 сверхпроводниковых магниторезонансных томографов, и ежегодный объем их продаж превышает 2 млрд долл.

Что касается сверхпроводниковых сепараторов и индуктивных накопителей, то они делают первые шаги на рынке. В СССР в свое время был создан объемно-градиентный магнитный сепаратор для обогащения бедных железистых кварцитов, в США — высокоградиентные сепараторы для прецизионной очистки каолина и сверхпроводниковые индуктивные накопители с запасенной энергией масштаба нескольких киловатт-часов, недавно установленные в системах бесперебойного обеспечения электропитания ответственных потребителей энергии. И все это стало возможным после заметного усовершенствования криогенной техники гелиевого уровня температур, произошедшего в последние годы.

Таким образом, итогом 40-летнего (1962—2002 гг.) развития сверхпроводниковой технологии гелиевого уровня температур стали выдающиеся результаты, полученные при создании уникальных электрофизических установок, и первые коммерческие успехи, однако эта технология не смогла существенно повлиять на облик промышленной электроэнергетики.

Положение радикально изменилось в 1986 г., когда были открыты высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) с критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние, быстро достигшими величин, заметно превышающих 77,3 K, т. е. температуру кипения жидкого азота при нормальном давлении. Появилась возможность вместо невозобновляемого и дорогого хладагента — жидкого гелия — использовать жидкий азот. Однако она могла быть реализована, если бы удалось разработать технологию технических ВТСП-материалов с необходимыми эксплуатационными качествами и приемлемой стоимостью. Между тем из-за очень плохих механических свойств ВТСП, являющихся по сути керамикой, создание технологии токонесущих элементов из ВТСП-материалов оказалось неизмеримо более сложной задачей, чем технологии сверхпроводящих обмоточных материалов гелиевого уровня температур. При создании устройств на основе ВТСП существует еще одно важное ограничение, связанное с сильными термодинамическими флуктуациями параметра порядка, обусловленными высокой степенью пространственной анизотропии и низкими значениями корреляционной длины в этих веществах. Эти флуктуации не только разрушают сверхпроводимость, но и приводят к существенной модификации свойств материала в нормальном состоянии. Исследованию этих явлений посвящен проект, выполняемый в рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» (руководитель — проф., д. ф.-м. н. Д. В. Ливанов, Московский государственный институт стали и сплавов).

В настоящее время разрабатываются две конструкции ВТСП-кабелей, принципиально отличающиеся друг от друга, — с теплым и с холодным (т. е. находящимся при криогенных температурах) диэлектриком. В конструкции с холодным диэлектриком токонесущий элемент кабеля окружен коаксиальным сверхпроводящим слоем, предназначенным для экранирования магнитного поля. Диэлектрик, «пропитанный» жидким азотом, располагается между токонесущим элементом и внешним экранирующим слоем. Целью такой конструкции является устранение потерь на переменном токе, вызванных воздействием магнитного поля, создаваемого токами в соседних фазах, а также вихревыми токами, наведенными в металлических частях соседнего оборудования.

Кабели с теплым диэлектриком не содержат такого сверхпроводящего экранирующего слоя, поэтому их стоимость существенно ниже. Результатом использования этой конструкции является меньший расход сверхпроводящего материала и использование обычных изоляционных материалов в противоположность новым диэлектрикам, которые многим исследовательским группам приходится разрабатывать «с нуля». Кроме того, поскольку кабель с теплым диэлектриком конструктивно сходен с обычным кабелем, то при его изготовлении, монтаже и соединении можно использовать многократно проверенные и надежные прежние технологии. Меньший диаметр ВТСП-кабеля с теплым диэлектриком позволяет использовать его в существующих линиях электропередач. Во многих случаях проводники соседних фаз могут быть без труда удалены на значительное расстояние друг от друга. За счет этого устраняется необходимость магнитного экранирования.

В настоящий момент технология керамических сверхпроводников все еще находится в стадии становления из-за частичной нестабильности оксидных ВТСП-материалов, их высокой хрупкости и анизотропии. Ленточные провода (рис. 8.18) изготавливаются сейчас в основном на основе соединения $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ в серебряной оболочке (Bi-2212/Ag). Несмотря на относительно низкую критическую температуру этого соединения (около 90 K), его технологические свойства и достижимость

высоких плотностей критического тока в сильных магнитных полях при температурах 20...30 K превышают возможности всех освоенных НТСП-материалов при 4,2 K. Этот материал имеет реальную перспективу для применения в сверхпроводниковых устройствах с сильными магнитными полями при рабочих температурах вблизи температуры жидких водорода или неона.

Производятся также ленточные провода на основе соединения $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ в серебряной оболочке (Bi-2223/Ag). В настоящее время этот материал активно используется в разработках электротехнического оборудования. Он имеет критическую температуру 107 K, критическую плотность тока порядка 10^8 $А \cdot м^{-2}$ при температуре 77,3 K и полях 1 Тл и менее, а с понижением рабочей температуры его характеристики существенно улучшаются. Стоимость этого материала около 100 долл. за 1 кА·м. Рост масштабов его производства, совершенствование технологии и раскрытие потенциальных возможностей дают основание ожидать, что в ближайшие годы его цена снизится до 10...15 долл. за 1 кА·м. Тогда высокотемпературные сверхпроводниковые устройства станут конкурентоспособными.

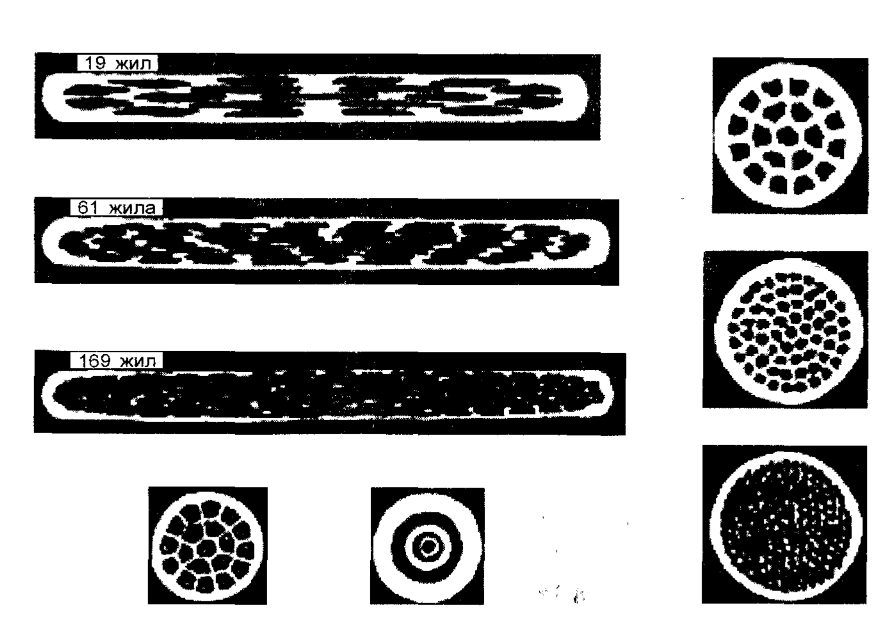


Рис. 8.18. Поперечные сечения ленточных проводов из ВТСП-материалов. Поперечные сечения лент 0,2...0,25×3,0...3,5 $м^2$; диаметры круглых проводников 0,8...1,0 мм; критическая плотность тока до 3×10^4 $А \cdot см^{-2}$; критическая температура до 100 K

По-прежнему остро стоит задача совершенствования технологии материала Bi-2223/Ag в целях улучшения его механических свойств. Решению этой важнейшей задачи методами MPSC (Melt Process with Slow Cooling) и IMP (Isothermal Melt Processing) посвящен проект в рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» (руководитель – ст. н. с, к. т. н. А. О. Комаров, Московский государственный институт стали и сплавов).

Начат выпуск массивных материалов на основе соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (или $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$), которые в режиме замороженного поля конкурируют с такими постоянными магнитами, как Nd–Fe–B. Эти соединения очень перспективны для создания длинномерных токонесущих элементов с высокой плотностью тока (~10^9 $А \cdot м^{-2}$) при 77,3 K в полях до 5 Тл.

В рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» (руководитель – проф., д. т. н. О. А. Кайбышев, Уфимский государственный авиационный технический университет и Институт проблем сверхпластичности металлов РАН) изучалось формирование кристаллографической структуры ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при горячей деформации (кручение под давлением). Актуальность этой работы обусловлена острой практической потребностью в ВТС-керамиках с высокой плотностью критического тока.

В промышленности переход от низкотемпературных сверхпроводников к высокотемпературным несет в себе возможность повышения рабочих температур сверхпроводящих устройств вплоть до азотных, замены жидкого гелия на жидкий азот, очевидное упрощение системы криостатирования и сокращение в сотни раз связанных с этим эксплуатационных расходов. Кроме того, ВТСП-устройство более устойчиво к внешним возмущениям, а криогенная система азотного уровня более надежна в эксплуатации.

Важным положительным фактором, позволяющим существенно упростить конструкцию высоковольтной изоляции, является высокая диэлектрическая прочность жидкого азота, сравнимая с диэлектрической прочностью трансформаторного масла.

Сильноточные сверхпроводниковые технологии ныне вышли на уровень, на котором при их использовании возможно создание нового поколения электроэнергетического оборудования, существенно превосходящего оборудование традиционного (резистивного) исполнения. Это достигается за счет более высокой эффективности, уменьшения в два–три раза массогабаритных показателей и соответственно материалоемкости и

энергозатрат на изготовление, повышения надежности и срока службы до требований электроэнергетики XXI столетия, качественных характеристик энергосистем, экологической безупречности сверхпроводникового электрооборудования, меньшей капитальной стоимости при массовом производстве и цене сверхпроводника, не превышающей 10...15 долл. за 1 кА · м.

К настоящему времени прошли успешное испытание представительные образцы электротехнического оборудования в сверхпроводниковом исполнении, в первую очередь, на базе ВТСП-технологии: электромашины мощностью порядка мегавольт-ампер, трансформаторы мощностью до 1,5 МВ · А, участки кабельных линий электропередачи, рассчитанные на мощность до 440 МВ · А, и сверхпроводниковые токоограничители мегавольт-амперного диапазона. Учитывая накопленные ранее знания и опыт по созданию промышленных образцов электротехнического оборудования на основе НТСП-технологии, можно утверждать, что в течение первого десятилетия XXI в. начнется промышленное производство и освоение нового поколения сверхпроводникового электротехнического оборудования.

Объемная текстурированная ВТСП YBCO-керамика со структурой квазимонокристалла является перспективным материалом для использования в магнитных подвесах ряда электромеханических устройств — магнитных подшипниках, маховиковых накопителях энергии, электродвигателях.

На поиск оптимальных термических параметров направленной кристаллизации, обеспечивающих непрерывное разращивание кристалла по всему объему материала и получение массивных образцов для использования в магнитных подвесах, направлен проект в рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» (руководитель — доц., к. т. н. О. Л. Полушенко, Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана).

Принято считать, что при широкомасштабном промышленном использовании ВТСП сильнотоковые устройства с рабочей температурой $T = 77$ К могут составить серьезную конкуренцию обычным «гелиевым» сверхпроводникам лишь в том случае, если стоимость изготовления ВТСП-проводов удастся понизить хотя бы до 10 долл. в расчете на килоампер · метр (кА · м). Для сравнения: стоимость проводов из NbTi и Nb_3Sn примерно равна 1 и 8 долл/кА · м соответственно.

Технические требования к ВТСП-проводам для различных сильноточных устройств представлены в табл. 8.18.

Таблица 8.18. **Требования к ВТСП-проводам для различных электротехнических устройств**

Устройство	J_c, А/см^2	Магнитное поле, Тл	Рабочая температура, К	I_c, А	Длина провода, м	Деформация, %	Радиус скручивания, м	Стоимость, долл/кА · м
Ограничители токов	$10^4...10^5$	0,1...3	20...77	$10^3...10^4$	1000	0,2	0,1	10...100
Большие моторы	10^5	4,5	20...77	500	1000	0,2...0,3	0,05	10
Генераторы	10^5	4...5	20...50	>1000	1000	0,2	0,1	10
Накопители (SMES)	10^5	5...10	20...77	10^4	1000	0,2	1	10
Кабели	$10^4...10^5$	<0,2	65...77	100 на стренд	100	0,4	2 (в кабеле)	10...100
Трансформаторы	10^5	0,1...0,5	65...77	$10^2...10^3$	1000	0,2	1	10

Слаботочные технологии

Прикладная сверхпроводимость имеет и другую, не менее яркую с точки зрения возможных областей использования грань, чем рассмотренная выше, которая называется слаботочной прикладной сверхпроводимостью. В более приемлемом для неспециалистов варианте, когда не претендуют на полноту терминологического охвата, ее именуют сверхпроводниковой электроникой.

Еще до открытия ВТСП, в эру низкотемпературных сверхпроводников, исследования и разработки по сверхпроводниковой электронике успешно развивались. Причина тому — уникальные возможности, которые открыло использование явления сверхпроводимости перед радиоэлектроникой (высокие, близкие к предельным достижимым чувствительность и точность измерительных средств, высокая добротность резонансных систем, миниатюризация многих ответственных устройств радиотехники и электроники), а также низкая материалоемкость этих устройств и скромные требования к мощностям охлаждающих систем. Как у нас в стране, так и за рубежом были разработаны и испытаны сверхчувствительные измерители магнитного потока, тока и напряжения, создан квантовый эталон Вольта, уникальные магнитометры и градиентометры, приемники излучения, превосходящие самые совершенные полупроводнико-

вые устройства. Часть из них, например сверхпроводниковые болометры и стробоскопические приставки к осциллографам, выпускалась малыми партиями преимущественно небольшими фирмами. При этом использовался в основном сверхпроводник $Nb/AlO_x/Nb$.

Широко ведутся сегодня работы, направленные на создание и исследование тонких пленок высокотемпературных и низкотемпературных сверхпроводниковых материалов, необходимых для малошумящих смесительных приемных устройств субмиллиметрового и инфракрасного диапазонов волн, а также однофотонных детекторов пикосекундного временного разрешения ИК- и дальней ИК-областей, предназначенных соответственно для радиоастрономии, спутникового и наземного дистанционного контроля состояния озонового слоя и загрязнения верхних слоев атмосферы, а также для применения в волоконной оптике, электронике, спектроскопии быстропротекающих процессов и исследований свойств вещества. В рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» (руководитель – проф., д. ф.-м. н. Г. Н. Гольцман, Московский педагогический государственный университет) на основе пленок сверхпроводника NbN созданы смесители терагерцового диапазона частот с шумовой температурой 1000 К на частоте гетеродина 1 ТГц и 2000 К на частоте 2,5 ТГц. Полоса преобразования смесителя составила 4,5 ГГц.

Необходимость криостатирования НТСП-электроники на гелиевом уровне температур являлась не единственным препятствием практическому освоению сверхпроводниковых электронных устройств. Была и еще причина – отсутствие соответствующей технологии, особенно для числовой сверхпроводниковой электроники, надежного, с контролируемыми параметрами производства разнообразных элементов, имеющих высокую плотность компоновки в многослойных системах. Тем не менее открытие ВТСП-материалов и совершенствование техники криостатирования на гелиевом, а тем более на азотном уровне температур, стали мощным стимулом как самих разработок по сверхпроводниковой электронике, так и их практического использования в телекоммуникационной, приборной, компьютерной и медицинской технике.

Сверхпроводниковую электронику принято подразделять на три подобласти: пассивные сверхпроводящие элементы, СКВИД-электроника (сверхпроводящие квантовые интерферометрические устройства) и цифровая техника с большим количеством, как правило, джозефсоновских переходов.

Смена низкотемпературных сверхпроводников высокотемпературными важна с точки зрения не только рабочих температур пассивных

СВЧ-устройств, но и расширения рабочего диапазона частот до сотен гигагерц. При этом использование сверхпроводимости приводит к малым потерям, практическому отсутствию дисперсии сигнала, возможности управлять параметрами устройств за счет изменения реактивных или резистивных свойств под внешним воздействием. Это распространяется на широкий спектр пассивных СВЧ-устройств: линии передач, линии задержек, полосовые фильтры, амплитудные и фазовые модуляторы, переключатели и ограничители СВЧ-мощности, малогабаритные антенны, как приемные, так и передающие, резонаторы и др. Разработаны, успешно испытаны и начали эксплуатироваться сверхпроводниковые спутниковые системы связи, миниатюризированные и с повышенной пропускной способностью; системы связи с подвижными объектами (сотовой связи) третьего поколения, в которых применяются ВТСП-фильтры СВЧ-диапазона с уникальными характеристиками: шириной полосы пропускания 20 МГц, потерями на проход менее 0,5 дБ, затуханием вне полосы 85 дБ, крутизной склонов частотной характеристики 100 дБ/МГц и рабочей температурой 60 К. Кроме того, созданы системы перестраиваемых ВТСП-фильтров для локационной техники.

Здесь уместно отметить, что криостатирование подобных устройств обеспечивается микроохладителями, масса которых – единицы или десятки килограмм, а срок непрерывной работы до 40...50 тыс. ч. Отметим также, что основным рабочим ВТСП-веществом современной сверхпроводниковой электроники является соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

В СКВИД-электронике используется непревзойденная чувствительность СКВИДов (10^{-14} Тл/ГГц) к изменению магнитного потока. Благодаря этому СКВИДы находят применение в прецизионных приборах, измеряющих предельно малые токи, напряжение и изменение магнитного потока. По этим параметрам можно оценивать многообразные свойства и явления – от перемещения в пространстве до химического превращения. Технология ВТСП-СКВИДов быстро совершенствуется. Из-за проблемы температурных шумов НТСП-СКВИДы, работающие при 4,2 К, будут всегда иметь определенное преимущество перед СКВИДами, функционирующими при азотных температурах, но область использования ВТСП-СКВИДов значительно расширяется за счет упрощения эксплуатационных проблем. В этой связи весьма интересными представляются разработки нового поколения магнитометрических систем неразрушающего контроля, необходимых, в первую очередь, атомной, авиационной и космической промышленности. Весьма перспективно развиваемое в

последнее время направление медицинской диагностики — магнитокардиография и магнитоэнцефалография.

В области цифровой, или дискретной, сверхпроводниковой электроники происходит постоянный рост числа элементов на одном чипе, и по-прежнему заветной целью является создание устройств с тактовой частотой более 100 ГГц и энерговыделением на один вентиль менее 0,1 мкВт. В наши дни все большее практическое применение находит квантовый стандарт Вольта ($V = hf/2e$, где h — постоянная Планка, f — частота, e — заряд электрона), получаемый методом интеграции 10^4 джозефсоновских переходов на одном чипе. Он обеспечивает напряжение $V = 10 \pm 10^{-7}$ В. В то же время в космическом эксперименте на спутнике ARGOS, наряду с пассивными сверхпроводниковыми элементами, испытывались сверхпроводниковые цифровые подсистемы, обеспечивающие более чем 100-кратное снижение потребления мощности при 10-кратном увеличении быстродействия и 10-кратном уменьшении массы по сравнению с современными полупроводниковыми системами на основе кремния или арсенида галлия.

Низкое поверхностное сопротивление тонких пленок ВТСП позволяет также воплощать миниатюрные пассивные СВЧ-фильтры, создание которых на медных пленках с приемлемыми характеристиками не представляется возможным. Использование ВТСП-фильтров в базовых станциях систем сотовой связи позволяет значительно увеличить чувствительность и избирательность приемных частей и, следовательно, уменьшить мощность излучения мобильных терминалов и увеличить время их работы от автономного источника питания. В рамках раздела «Магнитные и сверхпроводящие материалы» (руководитель — ст. н. с., к. ф.-м. н. В. А. Сухов, Московский энергетический институт) на основе материала $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ успешно реализован фильтр 4-го порядка с центральной частотой 1,77 ГГц и полосой пропускания 20 МГц. При этом собственная добротность резонансного звена составляла 7000...10000, а вносимые потери фильтра не превышали 0,5...0,3 дБ при температуре 20 К.

Будущее

Есть предел повышению критической температуры сверхпроводящего перехода? Этот вопрос волнует сегодня всех, кто работает в области материаловедения сверхпроводников. Парадоксально, что на этот вопрос было гораздо проще ответить 20 лет назад, чем теперь. Правда, ответ был бы неправильным. До открытия ВТСП существовали

серьезные теоретические расчеты, обосновывающие невозможность повышения критической температуры выше 30...40 К. Открытие ВТСП и последующее изучение их свойств, открытие высоких значений критической температуры в фуллеренах и других органических материалах показали, что сегодня отсутствуют серьезные основания считать, что критические температуры сверхпроводящих материалов не могут быть существенно повышены по сравнению с уровнем, существующим сегодня. Более того, история сверхпроводимости в XX в. показала, что природа все еще значительно многообразнее, чем наши представления о ней.

Однако история развития сверхпроводниковых технологий в конце XX в. показала, что высокие значения критической температуры еще не обеспечивают возможности практического использования сверхпроводника. Важным компонентом успеха является и совершенствование материаловедческих аспектов сверхпроводящих материалов, т. е. технологии их производства и реализации в конкретных изделиях.

Вряд ли процесс широкой интеграции в промышленность нового оборудования, основанного на применении сверхпроводимости, будет взрывным, скорее, он будет эволюционным, но с заметной скоростью нарастания. Широкое применение сверхпроводникового электротехнического оборудования как при генерации электроэнергии, так и при ее транспортировке и потреблении позволит увеличить эффективность использования электроэнергии на 5...7 %, а, следовательно, практически на эту же величину сократить потребление первичных энергоносителей, которыми преимущественно являются органические топлива. В результате уменьшится выброс парниковых газов в атмосферу, снизится общая нагрузка на окружающую среду. Совершенно очевидно, что преобразующее значение новой технологии не ограничивается экономией первичных энергоносителей. Представляется, что такое преобразование непосредственно коснется всех областей деятельности, где в больших масштабах находит применение электротехническое оборудование, — электроэнергетики, машиностроения, металлургии, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности, наземного, морского и воздушного транспорта, атомной промышленности.

Безусловно, что наиболее ощутимый эффект принесет комплексное использование сверхпроводникового оборудования, например, полностью состоящая из сверхпроводникового оборудования электростанция или распределительная подстанция. Тогда будет более дешевой электроэнергия, более надежной работа оборудования и более благоприятной экологическая ситуация. Но и отдельные виды сверхпроводникового обо-

рудования – трансформаторы, токоограничители и индуктивные накопители – могут значительно улучшить ситуацию в существующих энергосистемах и сетях, увеличив их устойчивость, надежность и пропускную способность.

В индустриально развитых странах существуют специальные, финансируемые правительствами программы по развитию и применению сверхпроводниковых технологий в различных областях деятельности. Такие программы есть в США, Японии и в более скромных масштабах в Европейском сообществе. Как правило, еще на ранней стадии к их реализации привлекается частный капитал будущих производителей и пользователей оборудования. Им передаются научно-технические разработки государственных научных организаций, а сами исследования курируются национальными лабораториями. Таким образом, осуществляется плановая коммерциализация одной из важнейших критических технологий XXI столетия в развитых странах.

По оценкам Всемирного Банка, объем продаж сверхпроводникового оборудования возрастет в мире с 2 в 2000 г. до 244 млрд долл. в 2020 г. (рис. 8.19). Иными словами, за 20-летний период ожидается почти 100-кратный рост объема продаж сверхпроводящих материалов, технологий и устройств на их основе.

Приведем пока немногочисленные примеры практического использования устройств на основе сверхпроводимости.

Сверхпроводящие кабели. Датские исследователи, промышленность и поставщики электроэнергии установили мировой рекорд. Впервые в мире сверхпроводящие проводники вышли из лаборатории в действующую электросеть. Это произошло на датской электростанции Amager Koblingsstation. С февраля 2001 г. специалисты из фирм «Copenhagen Energy», «NKT Cables», «NKT Research» и Технического университета работали по установке трех кусков (каждый длиной 30 м) сверхпроводящего кабеля в электросеть Amager Koblingsstation напряжением 30 кВ. Сейчас сверхпроводящий провод стал частью потребительской электросети. Этот проект – демонстрационный, призванный доказать, что сверхпроводящие кабели готовы включиться в соревнование с традиционными. Первые включения показали, что временами наблюдаются довольно большие флуктуации в мощности и напряжении. «Первоначально сверхкабели возьмут на себя лишь 20 % мощности этой сети, а позднее нагрузка будет постепенно увеличена», – заявил руководитель проекта Svend Korning из Copenhagen Energy. Фактически будут исследованы не только сверхкабели, но и система охлаждения до температуры –160 °С. Если испытания пройдут успешно, то на следующем этапе кабель будет включен в более длинный участок сети 4...6 км. Конечно, сверхкабели позволят экономить электроэнергию. Кроме того, они будут меньшего диаметра и массы по сравнению с традиционными.

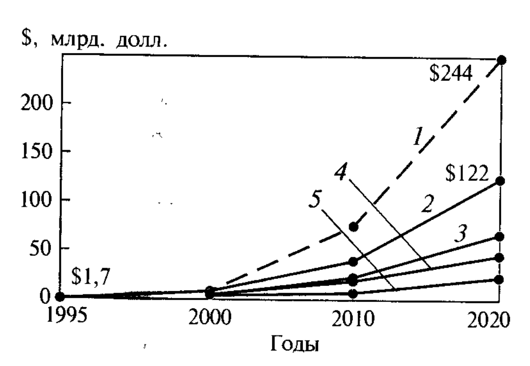


Рис. 8.19. Рынок сверхпроводникового электротехнического оборудования по прогнозу Всемирного Банка:
1 – весь мир; *2* – США, Европа, Япония; *3* – США; *4* – Япония; *5* – Европа

Компания «Pirelli Cables & Systems North America» объявила, что она намерена изготовить, установить и испытать ВТСП-кабель на подстанции электрической компании «Detroit Edison» (DTE), которая обеспечивает электроэнергией свыше 2 млн потребителей в штате Мичиган. Pirelli уже имеет гибкий трехфазный кабель с соединительными и оконечными устройствами на ток 2400 А при напряжении 24 кВ и систему его охлаждения. Предварительно Pirelli вложила 25 млн долл. собственных средств в разработку технологии ВТСП-кабелей, включая 15 млн долл., вложенных в программы American Superconductors по разработке сверхпроводящих проводов. Siemens (ФРГ) провела предварительные эксперименты с конструкцией кабеля 110 кВ/400 МВ·А с диэлектриком, находящимся при низких температурах. Теперь отделение Siemens, занимающееся ВТСП-кабелями, вошло в состав Pirelli, и эта разработка станет частью общей программы. В европейском проекте Pirelli, выполняемом совместно с Electricite de France, будет разработан, исследован и испытан 30...50-метровый опытный образец-прототип высоковольтного ВТСП-кабеля для подземной прокладки в исследовательском центре EDF Les Renardiers близ Парижа. Pirelli специально разработала ленточный ВТСП-проводник, соответствующий техническим требованиям к электрическим сетям Европы.

ВТСП-кабели разрабатывает и датский консорциум, включающий фирмы «NKT Cables» и «Nordic Superconductors Technology» (NST).

Собственную внутреннюю программу по созданию ВТСП-проводников и кабелей имеет компания «BICC Superconductors» (Wrexham, Великобритания). Президент компании V. Bland убежден, что в ближайшие 8–10 лет возможно полномасштабное использование ВТСП-кабе-

лей в электроэнергетике. В настоящее время компания создает специализированный кабель на основе Bi-2223 с низким уровнем потерь на переменном токе.

В Японии наиболее активна Tokyo Electric Power Company (TEPCO) с эффективной собственной конструкцией ВТСП-кабеля, оптимизированной для энергетических применений. TEPCO финансирует также сверхпроводящие программы других японских фирм – Sumitomo и Furukawa. Японские компании «Fujikura» и «Chubu Electric Power Company» разработали ВТСП-кабели с низким уровнем потерь на переменном токе.

Швейцарские фирмы «Brugg» и «EFPL» разработали ВТСП-кабель, охлаждаемый жидким неоном, а компания «Electric Power Development Co» (EPDC) основные усилия сконцентрировала на создании кабелей для линий электропередач (ЛЭП) постоянного тока. В этих работах принимают участие и пять ведущих компаний кабельной промышленности Японии – «Sumitomo», «Furukawa», «Fujikura», «Hitachi» и «Showa». В Японии имеется ряд ЛЭП постоянного тока, соединяющих острова между собой, поэтому считается, что там существует благоприятная перспектива для этого проекта.

Накопители электроэнергии (SMES). В 1998 г. накопитель мощностью 1 МДж (изготовитель – American Superconductor Corp.) установлен на заводе по производству цианидов в штате Невада. Эта система успешно работает уже более четырех лет, предотвратив за это время более 200 серьезных аварийных ситуаций. Тогда же накопительная система IPQ-750^{TM} (изготовитель – Intermagnetic General Corp.) мощностью 6 МДж установлена на базе ВВС США в Tyndall (Florida) для автономного питания компактного бомбоубежища. Система рассчитана на бесперебойную работу в течение 24 ч.

ВТСП-*магниты.* ВТСП электромагнит на основе Bi-системы (изготовитель – American Superconductor, Westborough, Massachusetts) установлен в марте 1997 г. на масс-спектрометре, принадлежащем Institute of Geological and Nuclear Science (Lower Hutt, Новая Зеландия). Рабочая температура магнита – 100 К.

Токовводы. ВТСП-токоввод на 13,5 А из многожильной ленты Bi-2223 в металлической матрице (изготовитель – American Superconductor) установлен и прошел испытания на одном из магнитов LHC в ЦЕРН.

Двигатели. В России успешно прошло испытание первой секции 100 кВт двигателя, созданного концорциумом в составе МАИ, ГНЦ ВНИИНМ, ГНЦ ВЭИ, ИФТТ РАН, НИИЭМ, OSVALD (Мильтенберг, ФРГ), IPHT (Йена, ФРГ), IFW (Дрезден, ФРГ), IEMA (Штутгарт, ФРГ) (рис. 8.20).

Токоограничители. Трехфазный индуктивный ВТСП (Bi-2212) токоограничитель номинальной мощностью 1,2 МВ·А (изготовитель – швейцарская корпорация «АВВ») установлен для испытаний на швейцарской гидроэлектростанции Kraftwerk am Lontsch. ВТСП-экран изготовлен из стопки колец Bi-2212 керамики (диаметр, высота и толщина стенки кольца – 38, 8, 1,8 см соответственно); в стопке по 16 таких колец; для трехфазного токоограничителя использованы три стопки.

В 2001 г. подписано соглашение между РАО «ЕЭС» и Министерством по атомной энергетике России о создании ВТСП-ограничителя токов. Соглашение предусматривает изготовление такого экспериментального устройства, которое можно было бы испытать в сетях Мосэнерго. Для создания ограничителя необходимо было наработать в течение одного года десятки километров ВТСП-композиционного проводника – висмутовой керамики 2223 в серебряной матрице. Работа финансируется РАО «ЕЭС» через Фонд технологического развития Минпромнауки. Срок выполнения работы – 2 года после начала финансирования. ВНИИНМ обязался разработать и произвести ВТСП-проводник в количестве, необходимом для изготовления опытно-промышленного образца-ограничителя. Головные исполнители по разработке конструкции и изготовлению

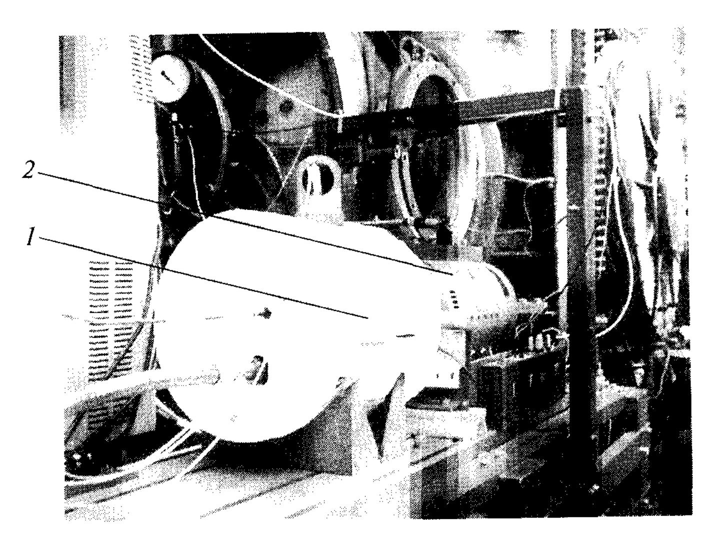


Рис. 8.20. Экспериментальный ВТСП-двигатель (30 кВт) (*1*), нагрузочное **устройство** (*2*)

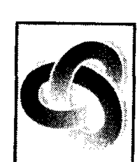
ограничителя – РНЦ «Курчатовский институт», а по его испытанию и определению областей применения – ВНИИЭ.

Сверхпроводящие фильтры в мобильной сети. Ученые из Национального института физики при Неапольском университете разработали ВТСП-фильтр для систем мобильной связи. В этом фильтре традиционные проводники – медь и золото – заменены на ВТСП-материал YBaCuO, осажденный на подложку из алюмината лантана. ВТСП-фильтр установлен взамен традиционного в приемную антенну базовой станции сотовой связи. При этом значительно возрастает емкость базовой станции и улучшается качество принимаемого сигнала. Стоимость такого фильтра в 10 раз выше традиционного, что в основном определяется стоимостью охлаждающей системы. Однако стоимость самой базовой станции намного превосходит эту величину, и потому дорогой фильтр не является ограничивающим фактором. Его цена окупается значительным улучшением качества связи. Конечно, он особенно выигрышен для станций с большой территорией охвата. Фильтр прошел успешные испытания у крупнейшего итальянского оператора сотовой связи Omnitel, который параллельно испытывал и другие новые типы фильтров, но ВТСП-фильтр оказался лучшим.

AT&T Wireless (AWE), одна из самых больших беспроводных цифровых сетей Северной Америки, и Superconductor Technologies Inc. (STI), мировой лидер в применении сверхпроводящих материалов в беспроводной связи, анонсировали развертывание системы сверхпроводящих фильтров в регионе Santa Barbara. «Наша система SuperFiltera усиливает беспроводную связь от мобильных телефонов к базовым станциям, уменьшая число несостоявшихся и блокируемых звонков и улучшая качество звука. Кроме того, она позволяет экономить расход потребляемой электроэнергии у «мобильника», таким образом значительно продлевая срок службы батареек», – сказал Bob Johnson, президент STI.

9

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ



Полимеры являются одним из наиболее перспективных классов материалов, используемых человеком. Применение полимерных материалов интенсивно расширяется практически во всех отраслях производства — от классических машиностроения и строительства до современных нанотехнологий. В результате резко увеличиваются объемы производства и потребления полимеров и быстрыми темпами идет создание новых типов таких материалов.

Исследования последних лет в области полимеров можно разделить на три основных направления. Первое заключается в создании новых методов синтеза полимеров, управления ходом этих реакций с целью формирования полимерных молекул заданного состава и структуры. Второе направление связано с изучением структуры и свойств полимеров и полимерных материалов для оптимальной трансформации их молекулярной структуры в полезные свойства материалов. Третье направление связано с процессами переработки полимеров в изделия, поскольку они являются дополнительными факторами «коррекции» структуры и свойств материалов.

Перспективными направлениями в создании полимерных материалов являются фотохимические превращения, которые позволяют с минимальной энергоемкостью получать полимеры с высокими эксплуатационными характеристиками. Большое внимание в настоящее время уделяется композиционным материалам, обладающим уникальными свойствами, которые обеспечиваются физико-химическими взаимодействиями между полимерной матрицей и наполнителем. Важной областью полимерной химии являются водорастворимые полимеры, обладающие специфическими свойствами и имеющие широкие перспективы практического использования.

В настоящей главе описаны фотоактивные гетероциклические олигомеры и полимерные материалы на их основе, наполненные эластомерные композиты, а также водорастворимые полимеры и области их применения.

9.1. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Водорастворимые полимеры являются одним из наиболее перспективных классов высокомолекулярных соединений и находят все более широкое применение. Преимущества использования таких поли-

меров во многом связаны с экологическими факторами. Действительно, производство и применение водорастворимых полимеров не требует использования органических растворителей. В результате исключается огне- и взрывоопасность производственных операций и минимизируется загрязнение промышленных сточных вод и газовых выбросов. При этом некоторые области применения водорастворимых полимеров прямо связаны с процессами очистки природных и сточных вод.

С позиции практического использования водорастворимые полимеры делят на две группы — сохраняющие растворимость в воде и теряющие растворимость при изготовлении изделий. В первом случае полимеры, как правило, применяют в виде растворов. Основные направления использования растворов — регулирование свойств дисперсных систем (стабилизация или разрушение) и регулирование реологических свойств жидкостей (загустители или агенты для снижения гидравлического сопротивления при турбулентном течении). Применение водорастворимых полимеров в качестве клеев, адгезивов, связующих, а также упаковочных материалов связано с потерей растворимости в процессе переработки.

Водорастворимыми являются полимеры, в структуре которых содержатся звенья, способные к сольватации водой (неионогенные водорастворимые полимеры) или к диссоциации (полиэлектролиты). В зависимости от знака заряда полииона полиэлектролиты делятся на катионные, анионные и амфолиты [1].

К неионогенным водорастворимым полимерам относятся полимеры, содержащие гидроксильные, эфирные, амидные группы, например, поливиниловый спирт (*а*), полиоксиэтилен (*б*), производные целлюлозы, полиакриламид (*в*), поливинилпирролидон (*г*).

$$\left[H_2C-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}\right]_n \qquad \left[CH_2-CH_2-O\right]_n \qquad \left[H_2C-\underset{\substack{|\\ CO-NH_2}}{CH}\right]_n \qquad \left[H_2C-\underset{\substack{|\\ N\text{-пирролидон}}}{CH}\right]_n$$

а *б* *в* *г*

Однако полиакриламид относится к неионогенным полимерам с достаточной долей условности, так как в условиях получения полимера существует возможность гидролиза и образования звеньев акриловой кислоты, что приводит к получению анионного по свойствам полиэлектролита, сополимера, содержащего звенья акриламида и акриловой кислоты [2].

Особую группу водорастворимых полимеров составляют полиэлектролиты, образующие при диссоциации полиионы. К анионным полиэлек-

тролитам относятся водорастворимые полимеры, содержащие карбоксильные, сульфонатные, сульфатные и фосфатные группы. В зависимости от константы диссоциации ионогенных групп различают сильнокислотные ($-SO_3^-$, $-PO_4^{2-}$) и слабокислотные ($-COOH$) полиэлектролиты. Типичными слабыми поликислотами являются полиакриловая (*а*), полиметакриловая (*б*), альгиновая и другие кислоты. Сильные поликислоты – это полиэтиленсульфокислота (*в*), полистиролсульфокислота (*г*), гепарин и др.

$$-\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{HO^{\diagup}CO}{|}}{CH}\right]_n\qquad -\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{HO^{\diagup}CO}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\right]_n\qquad -\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH}\right]_n\qquad -\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{C_6H_4SO_3H}{|}}{CH}\right]_n$$

а *б* *в* *г*

Катионные полиэлектролиты в зависимости от константы диссоциации ионогенных групп подразделяются на сильно- и слабоосновные. К слабоосновным полиэлектролитам относятся полимеры, содержащие в цепи первичные, вторичные и третичные атомы азота, способные протонироваться в водных растворах: поливиниламин (*а*), полиэтиленамин (*б*), поливинилпиридины (*в*) и др.

$$-\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\right]_n\qquad -\!\!\left[CH_2-CH_2-NH\right]_n\qquad -\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{C_5H_4N}{|}}{CH}\right]_n$$

а *б* *в*

Сильные полиоснования чаще всего получают алкилированием атомов азота слабоосновных поликатионитов или мономеров на стадии синтеза. К ним относятся четвертичные соли винилпиридинов (*а*), аминоэтиловых эфиров акриловой (*б*) и метакриловой кислот, ионены и другие ониевые полимеры, содержащие в основной цепи четвертичные атомы азота или фосфора, третичные атомы серы.

$$-\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{C_5H_4\overset{+}{N}-Alk\;X^-}{|}}{CH}\right]_n\qquad -\!\!\left[H_2C-\underset{\underset{O=C-O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(Alk)_3\;X^-}{|}}{CH}\right]_n$$

а *б*

Специфика гомо- и сополимеризации водорастворимых мономеров

Радикальная полимеризация является одним из основных методов синтеза макромолекул и важнейшим способом получения полимеров в промышленности. Получение водорастворимых полимеров в большинстве случаев реализуется путем радикальной гомо- и сополимеризации соответствующих мономеров.

Исходя из классической теории радикальной полимеризации, реакционная способность радикала роста полностью определяется химическим строением и природой мономера, из которого он образован. Будучи электронейтральными частицами, свободные радикалы в очень малой степени чувствительны к полярности и сольватирующей способности реакционной среды. В этом случае скорость процесса полимеризации V_p мономера и степень полимеризации (молекулярная масса) образующегося полимера описываются известными классическими уравнениями:

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = \left(\frac{V_и}{k_о}\right)^{\frac{1}{2}} k_р[M],$$

$$\frac{1}{P} = \frac{(V_и\, k_о)^{\frac{1}{2}}}{k_р[M]} + \frac{k_м}{k_р} + \frac{k_п}{k_р}\frac{[S]}{[M]},$$

где $[M]$ и $[S]$ – концентрация мономера и растворителя (агента передачи цепи) соответственно; P – среднечисленная степень полимеризации; $V_и$ – скорость инициирования полимеризации; $k_р$, $k_о$, $k_м$, $k_п$ – константы скоростей роста, обрыва, передачи на мономер и передачи на растворитель (агент передачи цепи) соответственно.

В случае сополимеризации мгновенный состав образующегося сополимера описывается уравнением Майо–Льюиса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]},$$

где $[M_1]$ и $[M_2]$ – мольные доли мономеров, вступающих в сополимеризацию в мономерной смеси; m_1 и m_2 – мольные доли звеньев мономеров в составе сополимера; r_1 и r_2 – константы сополимеризации.

Параметрами таких уравнений при постоянной температуре являются: кинетические константы, зависящие от природы мономера; скорость инициирования, определяющаяся природой и концентрацией инициато-

ра; концентрации реагирующих веществ. Необходимо отметить, что все эти теоретические положения были получены при изучении полимеризации неполярных или малополярных мономеров в массе или в углеводородных растворителях.

Положения классической теории радикальной полимеризации оказываются совершенно несостоятельными в случае полимеризации водорастворимых мономеров и мономеров-электролитов в воде и других высокополярных растворителях. Значительные отклонения хода полимеризации от классической схемы происходят вследствие того, что электронное состояние (реакционная способность) водорастворимых мономеров и мономеров-электролитов, а также образованных из них радикалов роста сильно зависит от свойств среды. Следовательно, свойства реакционной среды оказывают существенное влияние на кинетические константы, скорость полимеризации, молекулярную массу, состав сополимера. С одной стороны, такая ситуация существенно осложняет процесс исследования и описания процессов полимеризации водорастворимых мономеров, а с другой стороны предоставляются дополнительные возможности управления процессом полимеризации с целью получения водорастворимых полимеров с заданными молекулярными характеристиками и физико-химическими свойствами [3].

В качестве основных факторов, оказывающих влияние на реакционную способность мономеров и радикалов, можно отметить следующие: образование Н-комплексов при взаимодействии с растворителем, изменение степени ионизации (диссоциации) мономеров-электролитов, ассоциация молекул мономера в результате гидрофобных взаимодействий, изменение реологических характеристик раствора мономера по сравнению с чистым растворителем.

Рассмотрим более подробно механизмы действия указанных факторов.

Образование Н-комплексов мономеров

Н-комплексы представляют собой соединение мономер–растворитель, образованное за счет водородных связей. Эффективность образования таких комплексов определяется протоноакцепторными и протонодонорными свойствами мономеров и растворителей. Наиболее вероятно образование Н-комплексов в водных растворах. При этом при переходе от апротонных растворителей (например ДМСО, формамиды) к воде наблюдаются значительные изменения кинетических параметров полимеризации. Рассмотрим в качестве примера полимеризацию акри-

ламида, акриловой и метакриловой кислот, скорость которой возрастает в ряду ДМСО < формамид < вода, то есть с увеличением протонодонорных свойств растворителя. Из данных табл. 9.1 следует, что при переходе к водным растворам значительно повышается константа скорости роста цепи, что обусловлено соответственно снижением энергии активации реакции роста.

Таблица 9.1. **Кинетические параметры полимеризации ряда водорастворимых мономеров**

Мономер	Растворитель	$k_p \cdot 10^{-4}$, л/(моль · с)	E_p, кДж/моль	$k_o \cdot 10^{-8}$, л/(моль · с)	E_o, кДж/моль
Акриламид	вода формамид ДМСО	9,40 0,72 0,27	11,3 20,9 22,6	7,20 1,90 2,50	2,7 3,4 0
Акриловая кислота	вода формамид ДМСО	2,70 0,42 0,05	13,0 23,4 33,5	1,80 1,00 0,20	0 0 0
Метакриловая кислота	вода формамид ДМСО	0,40 – 0,02	18,0 – 30,6	0,12 – 0,09	0,8 – 4,2

Аналогичные выводы можно сделать из рассмотрения зависимости констант роста и обрыва цепи от природы растворителя при полимеризации *N*-винилпирролидона (табл. 9.2).

Таблица 9.2. **Кинетические константы полимеризации N-винилпирролидона**

Кинетические константы	Растворитель					
	в массе	тетрагидрофуран	дихлорэтан	метанол	изопропанол	вода
k_p, л/(моль · с)	1000	335	335	710	1000	3500
$k_o \cdot 10^{-7}$, л/(моль · с)	7,0	2,6	2,6	2,5	1,0	60,0

Причиной наблюдаемых кинетических эффектов является уменьшение степени делокализации неспаренного электрона радикала роста. Такая делокализация возможна при взаимодействии неспаренного электрона с сопряженной карбонильной группой. В водном или спиртовом растворе карбонильный кислород образует водородную связь с молеку-

лами растворителя (формируется Н-комплекс), как показано на схеме реакции:

$H_3C-CH^{\bullet}-C(=O)-OH \xrightarrow{H_2O} H_3C-CH^{\bullet}-C(-OH)=O\cdots HOH$

$H_3C-CH^{\bullet}-C(=O)-NH_2 \xrightarrow{H_2O} H_3C-CH^{\bullet}-C(-NH_2)=O\cdots HOH$

В результате карбонильная группа, затрачивая свою электронную плотность на образование водородной связи, теряет способность вступать в сопряжение с неспаренным электроном. Следовательно, возрастает электронная плотность на углеродном атоме, несущем радикальный центр, и реакционная способность повышается.

Перенос заряда в Н-комплексе влияет и на полярность двойной связи мономера. Параметр полярности схемы Алфрея—Прайса *e* возрастает, когда мономер является акцептором протона в Н-комплексе, и снижается, если мономер выступает в качестве донора. Перераспределение зарядов в Н-комплексе может изменить характер полярности двойной связи, то есть знак параметра *e*, как показано на схеме реакции:

$H_2C=CH-N(\text{пирролидон}, C=O) \xrightarrow{H_2O} H_2C=CH-N(\text{пирролидон}, C=O\cdots HOH)$

В результате при сополимеризации могут возникать существенные изменения констант в зависимости от природы растворителя, что приводит к значительному изменению состава образующегося сополимера. Возможно образование чередующихся сополимеров из-за увеличения скорости перекрестного роста цепи.

Изучение закономерностей сополимеризации ионогенных мономеров, то есть мономеров-электролитов, также требует учета влияния среды на

их реакционную способность. В этом случае реакционная среда существенно влияет на распределение электронной плотности в мономере и макрорадикале из-за изменения ионизационного состояния ионогенных групп. Последнее во многом определяет характер межмолекулярных и внутримолекулярных электростатических взаимодействий и конформационное состояние макрорадикалов, что также влияет на их реакционную способность.

Влияние природы растворителя на кинетические параметры полимеризации ионогенного мономера можно рассмотреть на примере 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (1,2-ДМ-5-ВПМС). Данные, приведенные в табл. 9.3, показывают, что с увеличением полярности растворителя в ряду *уксусная кислота-метанол-вода*, скорость гомополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС несколько снижается.

Снижение скорости происходит так, как при переходе к более сольватирующему растворителю ($CH_3COOH-CH_3OH-CH_3OH+H_2O$). Заметно снижается как константа роста, так и константа обрыва цепи. Отношение $k_p/k_o^{0,5}$ при этом также уменьшается (табл. 9.4).

Таблица 9.3. Скорость полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС

Кинетические параметры	Растворитель					
	H_2O	$H_2O:CH_3OH$ 4:1	$H_2O:CH_3OH$ 1:1	$H_2O:CH_3OH$ 1:4	CH_3OH	CH_3COOH
ε	69,7	61,6	49,4	37,0	29,3	2,5
$V\cdot 10^5$, моль/(л · с)	7,2	7,3	7,4	8,2	8,2	37,1

$[M]_0 = 1,33$ моль/л; инициатор [ДАК] $= 4\cdot 10^{-3}$ моль/л; $t = 50\ ^\circ C$.

Таблица 9.4. Константы роста и обрыва цепи при полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в различных средах

Растворитель	$V\cdot 10^6$, моль/(л · с)	$k_p/k_o^{0,5}$	$k_p/k_o\cdot 10^5$	$k_p\cdot 10^{-2}$, л/(моль · с)	$k_o\cdot 10^{-6}$, л/(моль · с)
CH_3COOH	13,8±0,9	0,61±0,08	0,4±0,9	58±15	90±40
CH_3OH	4,6±0,8	0,107±0,019	1,6±0,3	9,8±3,0	60±13
$H_2O:CH_3OH$ (1:1)	2,2±0,2	0,083±0,016	5,7±0,9	1,7±0,7	3±1

$[M]_0 = 1,33$ моль/л; [ДАК] $= 0,001$ моль/л; длина волны 365 нм; $t = 23\ ^\circ C$.

Причины наблюдаемых явлений можно объяснить с помощью данных о диссоциации ионогенных групп мономера и полимера. В малополярных средах электростатическое отталкивание между одноименно заряженными мономером и радикалом 1,2-ДМ-5-ВПМС в результате ионной ассоциации нивелируется (высокие значения k_p):

$CH^{\bullet}{-}CH_3$, H_3C, $N^+ \cdots {}^-OSO_3CH_3$, CH_3 + $CH{=}CH_2$, H_3C, $N^+ \cdots {}^-OSO_3CH_3$, CH_3 ⟶

При переходе к более полярным растворителям степень диссоциации ионных пар увеличивается, поэтому вероятность взаимодействия одноименно заряженных мономера и растущего радикала уменьшается:

$CH^{\bullet}{-}CH_3$, H_3C, N^+, CH_3 + $CH{=}CH_2$, H_3C, N^+, CH_3 ⟶

Аномально высокое значение k_p при полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС в уксусной кислоте (см. табл. 9.4) связывают как со снижением константы диссоциации, так и с образованием более сложных ассоциатов молекул мономера.

Снижение константы скорости обрыва k_o при переходе к более сольватирующему растворителю связано, по всей вероятности, с изменением вязкости реакционной среды, так как с увеличением полярности растворителя в ряду: $CH_3COOH{-}CH_3OH{-}CH_3OH{+}H_2O$ происходит увеличение эффективного заряда и размера клубков макромолекул. На величину k_o может оказывать влияние и появление дополнительного электростатического отталкивания при сближении одноименно заряженных макрорадикалов:

$CH^{\bullet}{-}CH_3$, H_3C, N^+, CH_3 + $CH^{\bullet}{-}CH_3$, H_3C, N^+, CH_3 ⟶

Следует особо отметить увеличение соотношения k_p/k_o с ростом полярности растворителя. Из данных табл. 9.4 следует, что увеличение полярности растворителя должно способствовать росту молекулярной мас-

сы образующегося полимера. Этот факт свидетельствует о преимуществах проведения полимеризации мономеров-электролитов в водных растворах с целью получения полиэлектролитов высокой молекулярной массы, что требуется, например, в производстве полимерных флокулянтов.

Активность ионизирующихся мономеров в реакциях радикальной сополимеризации также связана с особенностями поведения их молекул в реакционной среде. Способность водорастворимых мономеров к диссоциации обусловливает мультикомпонентность реакционной системы, которая заключается в возможности сосуществования в растворе различных ионизационных состояний ионогенных групп молекул мономеров и растущих цепей (молекулы, контактные и разделенные ионные пары, ионы):

$$A^{\delta-}X^{\delta+} \rightleftharpoons A^-X^+ \rightleftharpoons A^- \| X^+ \rightleftharpoons A^- + X^+$$

Положение равновесия между ними определяется природой и концентрацией мономера, полярностью растворителя и может смещаться в ходе сополимеризации из-за изменения ионной силы при увеличении конверсии мономеров.

Помимо этого, в таких системах существует возможность гидрофобных взаимодействий, которые способны приводить к появлению межцепных ассоциатов типа мицелл. В совокупности, эти факторы приводят к изменению скоростей реакций роста и обрыва цепей, появлению кинетически неоднородных зон в полимеризующейся системе при изменении концентрации мономеров и глубины конверсии и, в результате, затрудняет описание данных систем классическим уравнением сополимеризации с фиксированными значениями констант. Тем не менее, обобщение данных по сополимеризации ионизирующихся и комплексно связанных мономеров [4] позволило вывести уравнение состава сополимера, которое количественно учитывает эффекты диссоциации и комплексообразования. По форме оно аналогично уравнению Майо—Льюиса, но включает вместо истинных активностей мономеров — эффективные константы сополимеризации:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} \cdot \frac{r_1^{эф}[M_{01}]+[M_{02}]}{r_2^{эф}[M_{02}]+[M_{01}]},$$

где $r_1^{эф} = f(\alpha)$, а $r_2^{эф} = f(\beta)$ — эффективные константы сополимеризации; α и β — мольные доли диссоциированных или комплексно связанных мономеров и радикалов роста; M_{01} и M_{02} — суммарные концентрации мономеров M_1 и M_2.

Таким образом, приведенное уравнение может использоваться для анализа сополимеризации ионогенных и комплексносвязанных мономеров и определения эффективных констант сополимеризации, зависящих от условий эксперимента.

Влияние природы реакционной среды можно рассмотреть на примере сополимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС с 2-метил-5-винилпиридином (2-М-5-ВП) и метилакрилатом (МА) в различных растворителях. В этом случае с увеличением концентрации воды в водно-метанольных растворах уменьшаются скорость сополимеризации и величины $r_1^{эф}$ и $r_2^{эф}$. Особенно сильно уменьшается значение $r_1^{эф}$, т. е. относительная скорость реакции 1,2-ДМ-5-ВПМС со «своим» радикалом резко снижается (табл. 9.5).

Действительно, при увеличении содержания воды молекулы 1,2-ДМ-5-ВПМС диссоциируют, и электростатическое отталкивание одноименно заряженного радикала и мономера должно приводить к падению элементарной константы k_{11} и, следовательно, эффективной константы $r_1^{эф}$. При добавлении бромида натрия, то есть при повышении вероятности образования ионных пар, наблюдается возрастание величины $r_1^{эф}$.

В случае сополимеризации с МА эффект значительно меньше, так как падение $r_1^{эф} = k_{11}/k_{12}$ в результате уменьшения k_{11} компенсируется уменьшением константы k_{12}, характеризующей взаимодействие одноименно поляризованных радикала 1,2-ДМ-5-ВПМС и мономера МА. Возрастание эффективной константы $r_2^{эф}$ при переходе к более полярным средам объясняется, по-видимому, уменьшением константы скорости k_{21} взаимодействия одноименно поляризованных радикала МА и мономера 1,2-ДМ-5-ВПМС с увеличением степени диссоциации ионогенных групп последнего.

Таблица 9.5. **Параметры сополимеризации 2-М-5-ВП и МА с 1,2-ДМ-5-ВПМС (M_2) в различных растворителях**

Растворитель	r_1	r_2	r_1r_2
	1,2-ДМ-5-ВПМС + МВП		
CH_3OH	0,58 ± 0,05	0,98 ± 0,15	0,57
CH_3OH : H_2O = 4:1	0,54 ± 0,04	0,42 ± 0,05	0,23
CH_3OH : H_2O = 1:1	0,30 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,003
CH_3OH : H_2O = 1:1 + **NaBr**	0,40 ± 0,10	0,20 ± 0,05	0,08
	1,2-ДМ-5-ВПМС + МА		
CH_3COOH	0,27 ± 0,11	0,37 ± 0,12	0,10
CH_3OH (абс.)	0,50 ± 0,10	0,21 ± 0,09	0,11
CH_3OH+H_2O (1:1)	0,75 ± 0,06	0,15 ± 0,04	0,11

Эффект изменения состава сополимера при изменении констант сополимеризации в зависимости от состава растворителя можно наглядно представить на кривых состава, представленных на рис. 9.1. Так, в метаноле во всем диапазоне составов мономерной смеси сополимер несколько обогащен звеньями мономера-электролита. При переходе к смеси метанол–вода кривая состава резко изменяется. При малом содержании 2-М-5-ВП сополимер обогащается звеньями последнего, а на зависимости появляется точка азеотропного состава. Причем в случае смеси с равным содержанием метанола и воды фактически наблюдается чередующаяся сополимеризация.

Таким образом, основной особенностью полимеризации мономеров-электролитов является снижение реакционной способности мономеров и радикалов в растворителях, способствующих диссоциации, из-за возникновения электростатического отталкивания между реагирующими частицами.

Водорастворимые мономеры содержат, как правило, в составе молекулы гидрофильную и гидрофобную часть. Такие вещества проявляют способность к межмолекулярной ассоциации в водных растворах за счет гидрофобных взаимодействий. В этом случае водорастворимые мономеры ведут себя подобно поверхностно-активным веществам. Кроме того, в состав молекул некоторых мономеров-электролитов специально вводят длинноцепочечные углеводородные заместители с целью получения полимеров с резко выраженными поверхностно-активными свойствами. Поэтому водорастворимые мономеры можно разделить на две группы. К первой группе относятся мономеры, не проявляющие ярко выраженных поверхностно-активных свойств, но они склонны к ассоциации при высоких (порядка 1...3 моль/л) концентрациях. Вторую группу составляют мономеры, являющиеся типичными мицеллообразующими ПАВ.

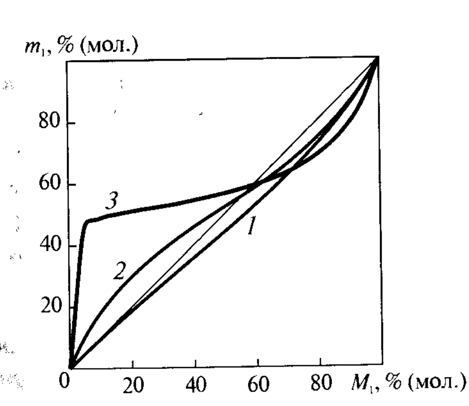


Рис. 9.1. Зависимость состава сополимера 2-М-5-ВП (M_1) с 1,2-ДМ-5-ВПМС от состава мономерной смеси в метаноле (*1*), смеси метанол–вода 4:1 (*2*) и смеси метанол–вода 1:1 (*3*)

Мономеры первой группы в качестве гидрофобной части молекулы

обычно имеют винильную группу, которая и является реакционным центром. Поэтому ассоциация таких мономеров ведет, как правило, к резкому и нелинейному росту скорости полимеризации при повышении начальной концентрации мономера выше некоторого критического значения. Это значение отвечает ситуации, когда концентрационные условия начинают благоприятствовать гидрофобным взаимодействиям, сближающим и фиксирующим двойные связи в выгодном для реакции роста положении. Типичная ситуация для полимеризации в таких условиях – повышение значения порядка реакции полимеризации по концентрации мономера от 1 до 1,5 и более.

В случае мицеллообразующих мономеров зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера не является однозначной. Действительно, формирование мицелл-ассоциатов мономера происходит уже не за счет сближения двойных связей, а в результате гидрофобных взаимодействий между длинноцепочечными углеводородными фрагментами. Причем, в зависимости от концентрации мономера происходит формирование мицелл различной архитектуры. Ассоциаты различного строения не являются кинетически однородными при полимеризации. В некоторых ассоциатах двойные связи занимают кинетически выгодное положение для протекания реакции роста, в то время как другие архитектуры затрудняют полиприсоединение. В результате зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера характеризуется наличием как возрастающих участков, так и убывающих, разделенных абсциссами, соответствующими различным критическим концентрациям мицеллообразования (ККМ).

Таким образом, особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров связаны с действием ряда факторов, приводящих к изменению реакционной способности мономеров и радикалов роста при образовании Н-комплексов с молекулами растворителя, изменении ионизационного состояния, а также за счет образования кинетически выгодных или невыгодных ассоциативных образований в растворах.

Физико-химические свойства растворов водорастворимых полимеров

Эффективность использования водорастворимых полимеров в качестве регуляторов дисперсности определяется молекулярными характеристиками полимера и особенно молекулярно-конформационными параметрами макромолекул в водных растворах [5]. Состояние макромолекул в растворах оценивается по среднему радиусу инерции ($\overline{R}^2$) или по среднеквадратическому расстоянию между концами ($\overline{h}^2$) макромолекулы, которые напрямую связаны между собой. Для определения $\overline{h}^2$ используют уравнение Флори:

$$[\eta]_\theta = \Phi_0 \frac{\left(\overline{h}_\theta^2\right)^{3/2}}{M},$$

связывающее характеристическую вязкость $[\eta]$ и размеры макромолекул в идеальных θ-условиях. Применимость этого уравнения ограничивается условиями, в которых полимер неактивно взаимодействует с растворителем. В реальных растворах присутствует связь молекул растворителя и полимера в виде сольватации. В этом случае растворитель способен проникать внутрь клубка макромолекулы и разворачивать ее. С ростом термодинамического качества растворителя размер макромолекул увеличивается и с ним возрастает $[\eta]$. Для учета набухания клубка в неидеальных растворителях в уравнение Флори вводится коэффициент набухания α, и уравнение принимает вид:

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha^3 \frac{\left(\overline{h}_\theta^2\right)^{3/2}}{M}.$$

Это уравнение справедливо для полимеров, размеры макромолекулярного клубка которых не изменяются в зависимости от концентрации. Данное основание необходимо для определения $[\eta]$. В случае полиэлектролитов, с уменьшением после некоторого значения концентрации полимера растет степень диссоциации ионогенных звеньев, с ней растет и общий заряд полииона, в результате чего возрастают силы отталкивания одноименно заряженных сегментов и макромолекула увеличивает свои размеры. Зависимости $\eta_{уд}/C$ от C часто обладают большой кривизной, что делает экстраполяцию для нахождения $[\eta]$ невозможной.

Для математического описания данного явления, называемого полиэлектролитным набуханием, Р. М. Фуосс предложил использовать соотношение следующего типа:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = \frac{[\eta]}{1 + B\sqrt{C}}.$$

Несмотря на то, что это соотношение во многих случаях удовлетворительно, оно недостаточно адекватно при большой длине полииона.

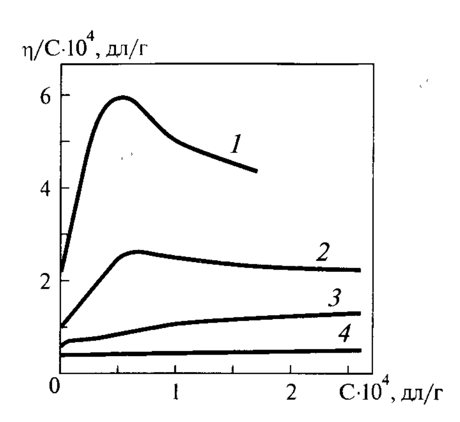


Рис. 9.2. Приведенная вязкость растворов поли-N-бутил-4-винилпиридинийбромида при различных концентрациях NaCl:
1 — 0; *2* — $2 \cdot 10^{-5}$; *3* — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$; *4* — 10^{-3}

Тщательное исследование, проведенное Х. Айзенбергом и Дж. Пуйе при малых скоростях сдвига, привело к получению результатов, изображенных на рис. 9.2.

Из рисунка видно, что для растворов, не содержащих неорганических солей, зависимость приведенной вязкости от концентрации полиэлектролита проходит через максимум. Это связано с тем, что набухание полииона в конечном счете достигает верхнего предела, и эффекты, наблюдаемые при дальнейшем разбавлении, лишь отражают уменьшение взаимодействия между набухшими полиионами. При добавлении соли величина характеристической вязкости уменьшается, что указывает на сокращение полиионов. В то же время наблюдается заметное уменьшение первоначального положительного наклона зависимости приведенной вязкости, отражающее уменьшение взаимодействия между заряженными макромолекулами.

Для описания гидродинамических свойств солевых растворов полиэлектролитов предложено модифицированное уравнение Стокмайера—Фиксмана:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0{,}51\Phi_0\left(B_0 + \frac{A}{\sqrt{C_s}}\right)\sqrt{M},$$

где B_0 — постоянная, зависящая от качества растворителя; C_s — концентрация электролита; M — средневязкостная молекулярная масса полиэлектролита; K_θ — постоянная, которая определяется в θ-условиях; Φ_0 — универсальная вискозиметрическая постоянная (константа Флори); A — константа, определяемая влиянием низкомолекулярного электролита на качество растворителя.

Это уравнение показывает, что с увеличением концентрации низкомолекулярного электролита вязкость раствора полимера уменьшается, а размер полииона сокращается. Таким образом, размер макромолекул полиэлектролитов в значительной мере зависит от термодинамического качества растворителя, а также от присутствия фонового низкомолекулярного электролита и его количества, что несомненно должно отразиться на физико-химических характеристиках полиэлектролита и, как следствие, будет играть важную роль при подборе условий применения водорастворимых полимеров в виде водных растворов.

В качестве примера можно рассмотреть гидродинамические свойства поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата в зависимости от параметров среды. Такие свойства вызывают интерес в связи с возможностью прогнозирования флокулирующей способности данного полимера в различных условиях. В качестве объекта исследования использовался поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат с молекулярной массой $\sim 4{,}45 \cdot 10^6$, полученный самопроизвольной полимеризацией. С целью подавления эффекта полиэлектролитного набухания, измерения характеристической вязкости проводили в 0,05 М растворе бромида калия.

Область оптимальных значений рН, при которых характеристическая вязкость мало изменяется, лежит в интервале 3...7,5. Изменение рН раствора вызывало резкое снижение характеристической вязкости при $pH < 3{,}0$ и $> 7{,}5$. Причем в щелочной области происходит более плавное изменение вязкости по сравнению с ее скачкообразным изменением при $pH < 3{,}0$.

Зависимость характеристической вязкости от температуры имеет сложный характер. Существенное увеличение размеров макромолекул П-1,2-ДМ-5-ВПМС происходит в интервале температуры 10...25 °С .

Сопоставление размеров макромолекул показывает, что размеры клубка поли-1,2-ДМ-5-ВПМС в состоянии полиэлектролитного набухания почти в 4 раза превышают эти же величины при полностью подавленной ионизации. В условиях подавления полиэлектролитного набухания изменение рН вызывает изменение размеров макромолекулы на 10...15 %, в то время как увеличение температуры приводит к полуторакратным изменениям параметров.

Наличие заряженных групп на полимерной цепи сказывается не только на гидродинамических, но и на электрохимических свойствах растворов полиэлектролитов. В отличие от простых низкомолекулярных электролитов эффекты, создаваемые взаимодействием заряженных ионов в полимерных электролитах, не исчезают при бесконечном разбавлении. В сильно разбавленных растворах часть противоионов ассоциирована с полиионами под действием сильного электростатического поля, создаваемого полиионами с высокой плотностью фиксированных зарядов.

Таким образом, размер макромолекулярного клубка в случае водорастворимых полимеров определяется не только молекулярной массой и

термодинамическим качеством растворителя, но также содержанием и природой ионогенных звеньев и присутствием низкомолекулярного электролита. При этом размер макроиона в разбавленных водных растворах существенно превышает размеры клубка неионных полимеров близких степеней полимеризации, что определяет их эффективность в качестве регуляторов реологических свойств жидкостей и устойчивости дисперсий. Наличие достаточно высокого заряда на макромолекулах полиэлектролитов позволяет им образовывать устойчивые связи с другими полизаряженными соединениями — такими как частицы золей, что и определяет к ним интерес как к реагентам флокулообразования.

Области применения водорастворимых полимеров

Водорастворимые полимеры находят широкое применение в качестве регуляторов реологических свойств жидкостей. Увеличение вязкости раствора полимера по сравнению с чистым растворителем является хорошо известным явлением. В случае полиэлектролитов этот эффект выражен в десятки раз сильнее. Причем полиэлектролитное набухание и рост вязкости происходят при достаточно малых концентрациях высокомолекулярных полиэлектролитов ($C_п$ = 0,01...0,1 %). Однако неожиданным является тот факт, что в турбулентном режиме течения добавки водорастворимых полимеров вызывают снижение вязкости и, следовательно, гидравлического сопротивления течению [2]. Количественно эффект изменения вязкости выражается следующим образом:

$$B = \frac{\eta - \eta_п}{\eta_п},$$

где η и $\eta_п$ — вязкость растворителя и вязкость раствора полимера соответственно.

Значение параметра B зависит от скорости течения жидкости. Причем графически данная зависимость выражается возрастающей кривой с выходом на плато. В области ламинарного течения (Re ≤ 3000) B имеет отрицательные значения. С ростом числа Re знак меняется и при высоких скоростях (Re ≥ 5000) эффект вязкости достигает максимального значения B_{max}, которое далее не изменяется. Величина эффекта B_{max} зависит от размеров макромолекулярных клубков. С ростом молекулярной массы и степени развернутости клубка B_{max} также возрастает.

Сочетание высокой молекулярной массы и полярных или ионогенных групп обусловливает высокую адсорбционную способность водорастворимых полимеров. Это свойство широко используется для регулирования свойств дисперсий. Причем в зависимости от условий водорастворимые полимеры могут выступать в качестве стабилизаторов дисперсий и как агенты разрушения последних. Важным направлением использования таких полимеров является структурообразование почвы с целью оптимизации процессов поглощения и отдачи воды, воздухообмена и предотвращения ветровой и водной эррозии.

Применение полимеров в качестве стабилизаторов дисперсий хорошо известно. Стабилизирующий эффект при этом связывают с действием так называемого структурно-механического фактора. Механизм реализации такого фактора заключается в образовании механически прочных адсорбционных слоев на поверхности частиц, препятствующих их агрегации. Сближение частиц с адсорбированным полимером требует разрушения или перестройки адсорбционного слоя. В результате процесс сближения существенно замедляется. Следовательно, по своему механизму структурно-механический фактор относится к кинетическому.

Флокулирующее поведение полимеров является предметом исследования большого числа работ, посвященных механизму флокуляции и применению флокулянтов в технологии разделения дисперсий. В результате обобщения экспериментальных данных сформулированы основные теоретические положения и технологические принципы флокуляции [6]. Исходя из современных представлений, механизм флокулирующего действия можно представить следующим образом. При введении полимера в дисперсию происходит эффективная адсорбция макромолекул на частицах. Движущей силой адсорбции в общем случае являются взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Кроме того, возможно химическое взаимодействие полярных групп полимера и вещества поверхности, а в случае полиэлектролитов электростатическое притяжение разнозаряженных макроионов полиэлектролита и ионов адсорбционного слоя частиц дисперсии. Благодаря большому размеру макромолекулярных клубков высока вероятность одновременной адсорбции макромолекулы на двух и более частицах. При этом формируются межчастичные мостичные связи и происходит агрегация частиц. Укрупнение частиц позволяет интенсифицировать их осаждения в поле силы тяжести в отстойниках или в центробежном поле в центрифугах. Флокуляция частиц также позволяет с высокой эффективностью проводить фильтрование дисперсий.

В настоящее время актуальной задачей является разработка подходов по целенаправленному подбору химической природы и молекулярных характеристик полиэлектролитов, обладающих высокой флокули-

40 — 6928

рующей активностью, на основе исследований закономерностей флокуляции. В этой связи представляется необходимым проанализировать особенности флокулирующего действия полиэлектролитов на примере П-1,2-ДМ-5-ВПМС [7].

В качестве модели рассмотрено влияние молекулярной массы (ММ) П-1,2-ДМ-5-ВПМС на эффективность флокуляции водной суспензии каолина. Результаты показали, что с увеличением ММ полиэлектролита (M_η=(1,70...5,13) · 10^6) снижается остаточная мутность обработанной воды и повышается скорость осаждения флокул. Наибольшая флокулирующая активность проявляется высокомолекулярными полиэлектролитами (M_η=(3,06...5,13) · 10^6) при введении их в количестве 0,03...0,90 мг/г. Зависимости эффекта осветления и эффекта флокуляции от ММ полиэлектролита приведены на рис. 9.3.

Эффект осветления, характеризующий степень осаждения суспензии, остается практически постоянным для наименее высокомолекулярных образцов полиэлектролита и резко возрастает в интервале M_η = (3...5) · 10^6. Эффект флокуляции резко увеличивается до значений M_η = 3,5 · 10^6 и далее стабилизируется. Следовательно, именно высокие значения ММ, достигаемые найденными условиями получения полимера, обеспечивают высокую флокулирующую способность П-1,2-ДМ-5-ВПМС.

Косвенные методы исследования флокулирующего действия полимеров, к которым относится турбидиметрия, не дают полной информации о влиянии полимеров на процесс формирования флокул. Такие параметры полимерсодержащей системы, как размер агрегатов и их форма, неоднородность по размерам, можно определить только прямыми методами. Данные характеристики позволяют прогнозировать влияние полимеров на процессы фильтрования дисперсий, а также подтвердить и в некоторой степени объяснить различия действия полимеров, установленные при изучении зависимостей эффекта осветления от соотношения полимер – дисперсная фаза.

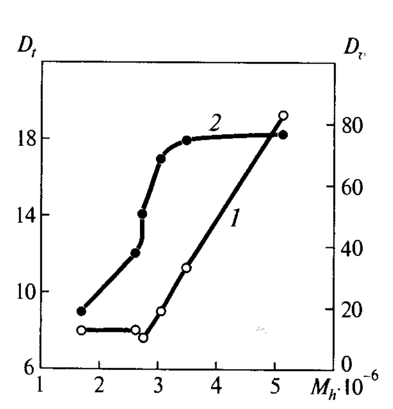


Рис. 9.3. Зависимость эффекта осветления (D_τ-1) и флокулирующего эффекта (D_v-2) от молекулярной массы П-1,2-ДМ-5-ВПМС

Для прямого изучения флокулирующего действия П-1,2-ДМ-5-ВПМС (КФ-2,62 и КФ-5,13, табл. 9.6) в сравнении с аммониевыми полиэлектролитами Praestol 650 (Pr-650) и Praestol 655 (Pr-655) (Chemische

Таблица 9.6. **Свойства флокулянтов**

Флокулянт	Природа активного центра	N^*, мэкв/г	$[\eta]^{**}$, дл/г	M_v, 10^{-6}
КФ-2,62	H_3C, N^+, CH_3, $^-OSO_2CH_3$	4,08	4,02	2,62
КФ-5,13		4,08	6,89	5,13
Pr-650	CH_2, $H_3C—N^+—CH_3$, CH_3, ^-Cl	2,10	6,01	–
Pr-655		3,24	6,26	–

* Плотность заряда макромолекул.
** В 0,05 н водном растворе KBr при 25 °C.

Fabric Stokhausen GmbH, Германия) определены дисперсионные характеристики сфлокулированной суспензии каолина методом оптической микроскопии. В качестве параметра, характеризующего флокулирующее действие полимеров, принята степень агрегации частиц α_s.

Зависимость степени агрегации частиц дисперсной фазы от концентрации полиэлектролитов характеризуется наличием двух максимумов при малых (0,2...0,4 мг/л) и при высоких (2...5 мг/л) дозах флокулянта (рис. 9.4). При этом полиэлектролиты на основе ВП проявляют большую активность в области малых концентраций, а также обеспечивают высокую степень осаждения суспензии за счет более узкого распределения частиц по размерам. Введение катионоактивных аммоние-

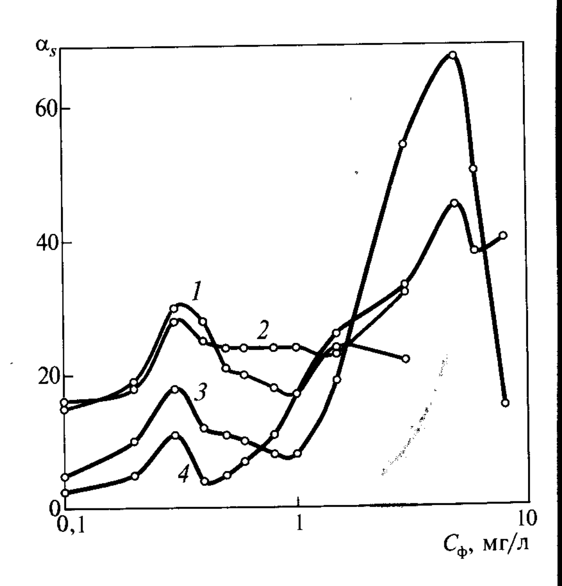


Рис. 9.4. Зависимость среднеповерхностной степени агрегации частиц от концентрации полиэлектролитов:
1 – КФ-2,62; *2* – КФ-5,13; *3* – Pr-655; *4* – Pr-650

вых полиэлектролитов приводит к значительному укрупнению частиц, но при этом повышается неоднородность суспензии по размерам.

Примечательно, что благодаря высокой ММ и адсорбционной способности П-1,2-ДМ-5-ВПМС вызывает более эффективную флокуляцию суспензии охры, чем анионные и катионные производные полиакриламида и их композиции.

Определение оптимальных условий разделения реальных дисперсий связано с рядом трудностей из-за различия химической природы активных центров поверхности частиц дисперсной фазы реальных и модельных систем. Поэтому проверка зависимостей, полученных на модельных системах, в реальных условиях позволяет уточнить закономерности флокулирующего действия, а также способствует совершенствованию технологий применения флокулянтов. В связи с этим представляется необходимым рассмотреть особенности флокулирующего действия П-1,2-ДМ-5-ВПМС в процессах очистки оборотных и сточных вод.

Результаты исследований модельных систем подтвердились и при реальных испытаниях по обезвоживанию осадка на очистных сооружениях г. Волгограда. Такие испытания проводились с использованием флокулянтов П-1,2-ДМ-5-ВПМС (КФ-91, ООО НПП «КФ», г. Волжский Волгоградской области) и Praestol 650.

Очистка сточных вод предполагает ряд технологических операций, основанных на биохимических и механических методах. Механической очисткой является операция выделения осадка путем отстаивания или фильтрования. При этом для интенсификации именно этой операции в сточные воды вводят полимерные флокулянты. Эти реагенты вызывают укрупнение взвешенных частиц и ускоряют процесс разделения фаз при отстаивании и фильтровании. В частности, на очистных МУПП «Волгоградводоканал» отделение твердой фазы хозбытовых сточных вод осуществляется путем фильтрования. При этом для предварительного укрупнения частиц активного ила необходимо применение катионных флокулянтов. Технологическими показателями механической очистки являются влажность отфильтрованного осадка — кека (W, %) и остаточное содержание взвешенных веществ в фильтрате (ВВ, мг/л)

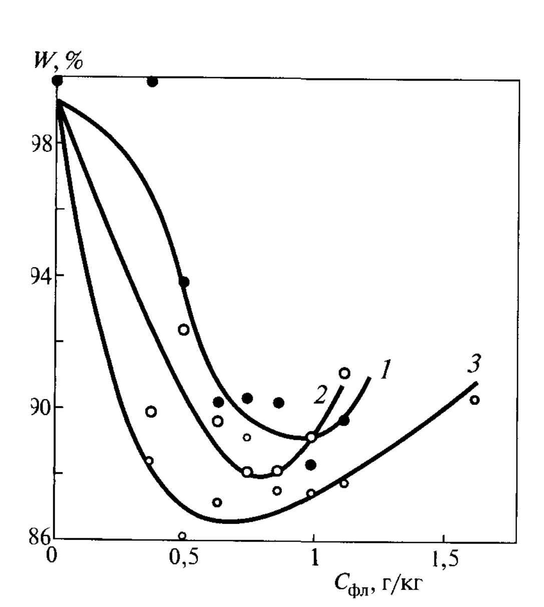


Рис. 9.5. Зависимость влажности кека от концентрации П-1,2-ДМ-5-ВПМС: *1* — КФ-0,8; *2* — КФ-2,62; *3* — КФ-5,13

Исследования влияния молекулярной массы П-1,2-ДМ-5-ВПМС показали (рис. 9.5), что, как и в случае модельных дисперсных систем, наибольший эффект обезвоживания наблюдается при введении в систему полимера с максимальной молекулярной массой — КФ-5,13. Также повышение молекулярной массы способствует снижению оптимальной дозы флокулянта.

Поскольку исходная влажность осадков в производственных условиях колеблется, для сравнения действия П-1,2-ДМ-5-ВПМС с акриламидными флокулянтами в качестве более объективного критерия использовали безразмерные параметры — эффект обезвоживания D_w и эффект очистки $D_о$:

$$D_w = \frac{W_о}{W_{min}} - 1; \qquad D_о = \frac{ВВ_о}{ВВ_i} - 1,$$

где $W_о$ и W_{min} — исходная влажность избыточного ила и осадка, полученных при добавлении оптимальной дозы флокулянта соответственно; $ВВ_о$ и $ВВ_i$ — исходное содержание взвешенных веществ в иле и содержание взвешенных веществ в фильтрате соответственно.

Сравнение эффектов очистки для изученных флокулянтов показало (табл. 9.7), что при фильтровании наибольший проскок избыточного ила наблюдается при использовании полимеров на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС. Однако эффект обезвоживания этих полимеров больше, чем у полиак-

Таблица 9.7. Сравнительный анализ активности катионных флокулянтов по обезвоживанию избыточного ила (лабораторные исследования)

Флокулянт	Доза, г/кг	Влажность осадка, W, %	ВВ, мг/л	Эффект обезвоживания, $D_w \cdot 1000$	Эффект очистки, $D_о$
КФ-0,8	0,99	88,4	30,3	130	49
КФ-2,62	0,74	88,2	30,3	133	49
КФ-5,13	0,50	86,2	32,6	159	45
Zetag 7631	2,40	92,2	5,8	83	240
Zetag 92	1,70	91,5	11,7	91	120

риламидных флокулянтов в 1,4–1,9 раза, а оптимальная концентрация значительно ниже. Данные результаты совпадают с зависимостями, полученными на модельных системах, поэтому можно предположить, что более низкие значения эффектов очистки для полимеров на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС связаны с меньшим размером образующихся флокул.

Использование катионных полиэлектролитов на станции аэрации не ограничивается процессами флокуляции избыточного ила. Известно, что перед проведением флокуляции и фильтрования возможно седиментационное концентрирование избыточного активного ила с получением уплотненного ила. Для повышения эффективности обработки сырого осадка он смешивается с илом в некотором соотношении. В связи с этим нами изучен процесс обезвоживания уплотненного ила и смеси ил–осадок (3:1) в присутствии промышленного образца П-1,2-ДМ-5-ВПМС – КФ-91.

На рис. 9.6 представлены кривые флокуляции активного ила, уплотненного ила и смеси ил–осадок, полученные в результате лабораторных исследований. Зависимости имеют экстремальный характер. Увеличение дозы флокулянта до 1,5 г/кг сухого вещества (св) вызывает резкое снижение содержания взвешенных веществ в фильтрате. Далее достигается область дестабилизации суспензии. Причем зависимости для активного ила и уплотненного ила с различной влажностью совпадают в пределах погрешности измерений. При обработке смеси ил–осадок характер зависимости сохраняется, но остаточное содержание взвешенных веществ в 4–5 раз выше.

Параметры обезвоживания уплотненного ила и смеси ил–осадок приведены в табл. 9.8, из которой следует, что при дозах КФ-91 2,5...3,0 г/кг св достигается необходимая степень обезвоживания. Следовательно, при применении флокулянта КФ-91 в количестве 2...4 г/кг св возможно проведение обезвоживания избыточного активного ила и его смеси с сырым осадком с получением кека влажностью 79,5...82 %.

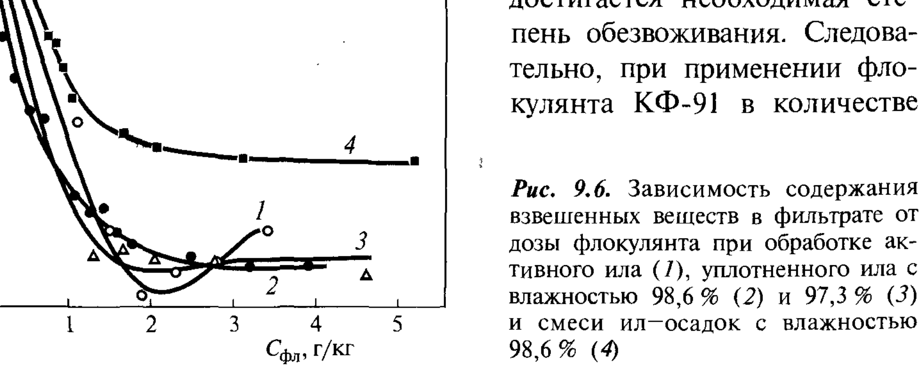


Рис. 9.6. Зависимость содержания взвешенных веществ в фильтрате от дозы флокулянта при обработке активного ила (*1*), уплотненного ила с влажностью 98,6 % (*2*) и 97,3 % (*3*) и смеси ил–осадок с влажностью 98,6 % (*4*)

Таблица 9.8. **Параметры обезвоживания различных осадков с использованием катионного флокулянта КФ-91 (лабораторные исследования)**

Осадок	Влажность ила, %	Доза флокулянта, г/кг св	Влажность кека, %	ВВ, мг/л
Активный ил	99,34	1,1 1,5 1,9 2,3 2,8 3,4	90,5 87,4 88,6 89,9 90,6 89,3	125,8 28,0 11,7 16,3 18,6 28,0
Уплотненный активный ил	98,60	1,1 2,5 3,2 3,9	86,4 79,5 84,6 81,5	23,3 19,8 17,4 17,4
	97,30	1,3 1,7 2,1 2,8 4,6	86,1 84,8 82,1 81,6 81,0	20,6 22,1 19,8 18,6 15,8
Смесь активный ил–сырой осадок в соотношении 3:1	**98,60**	1,0 1,7 2,1 3,1 5,2	83,5 83,2 82,6 82,0 81,2	174,0 108,0 90,0 76,1 75,2

Поскольку действующими схемами водоочистки предусмотрен возврат фильтрата после обезвоживания осадков на стадию биологической очистки, важным вопросом является влияние остаточного флокулянта, содержащегося в фильтрате, на активный ил. В связи с этим было проанализировано влияние дозы флокулянта на последующее состояние активного ила, смешанного с фильтратом.

Как показывают результаты исследования, увеличение дозы от 1,25 до 3,75 кг/т св отрицательно воздействует на ил и проявляется только при самой высокой дозе флокулянта с разбавлением фильтрат : активный ил, равным 1:100. Однако увеличение степени разбавления в 10 раз, соответствующее реальному технологическому режиму очистных сооружений, позволяет избежать отрицательного эффекта флокуляции и угнетения

деятельности микроорганизмов. Следовательно, применение флокулянта КФ-91 в дозах 2...4 кг/т св, с дальнейшим разбавлением фильтрата активным илом в 1000 раз не вызывает флокуляции активного ила и угнетения деятельности микроорганизмов.

Испытания флокулирующего действия КФ-91 в производственных условиях показали, что влажность кека составляет 69...83 %. Процессы флокуляции и фильтрования успешно проводятся при производительности по активному илу от 40 до 70 $м^3$/ч. В изученном диапазоне доз флокулянта (1,9...9,0 кг/т св) влажность осадка изменяется незначительно и может быть охарактеризована некоторой средней величиной для каждой производительности по илу. С ростом объемного расхода активного ила средняя влажность получаемого кека несколько увеличивается. Однако наблюдаемое увеличение влажности сравнимо с величиной стандартного отклонения значений от среднего.

Сравнительные испытания КФ-91 и Praestol 650 в производственных условиях показали, что при применении КФ-91 влажность кека на 3...6 % ниже, при использовании Praestol 650 (табл. 9.9). Снижение влажности кека позволяет сокращать площади, занимаемые иловыми площадками, что является важным показателем эффективности работы очистных сооружений.

Таблица 9.9. **Сравнительный анализ активности катионных флокулянтов по обезвоживанию избыточного ила (промышленные испытания)**

Флокулянт	W_0, %	$Д_ф$, кг/т св	W, %
КФ-91	99,14	1,94	83,24
	99,12	2,37	77,88
	99,30	4,46	77,50
Praestol 650	99,26	2,70	84,00
	99,26	3,75	85,75
	99,26	5,40	80,25

Применение водорастворимых полимеров является важным фактором интенсификации процессов очистки воды, по сравнению с технологиями, предусматривающими введение неорганических реагентов. Так, использование флокулянта КФ-91 на отечественном фильтрационном оборудовании по обработке осадка на очистных сооружениях г. Подольска при дозировке 5 кг/т исключило необходимость применения хлорного железа (137,5 кг/т) и извести (1800 кг/т).

9.2. ФОТОАКТИВНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ

Одним из перспективных направлений полимерной химии, успешно развивающихся в настоящее время, является получение композиционных материалов, структурирующихся под действием УФ-излучения. Использование фотохимического отверждения позволяет значительно интенсифицировать процессы получения изделий, снизить их энергоемкость, уменьшить загрязнение окружающей среды [8]. Однако узкий ассортимент фотоактивных полимерных композиционных материалов ограничивает области применения метода УФ-отверждения пленок.

Данная работа является развитием многолетних исследований, направленных на создание новых материалов, и прежде всего фотополимеризующихся композиционных материалов на основе метакриловых производных полиамидокислот и олигоизоциануратов с регулируемой химической структурой и прогнозируемыми эксплуатационными свойствами.

При этом разработано два типа фоточувствительных композиционных материалов: для сухих пленочных резистов и для электроизоляционных защитных покрытий.

Термостойкие фотополимеризующиеся композиции для сухих пленочных фоторезистов

Развитие электронной техники настоятельно требует постоянного повышения качества используемых материалов.

В настоящее время наиболее острой является задача получения защитных селективных покрытий с высокой термостойкостью при изготовлении прецизионных печатных плат и гибридных интегральных схем, используемых в изделиях спецтехники.

Как следует из оценки литературы, среди известных классов полимеров наиболее перспективными для решения этой задачи являются полиимиды, которые отличаются высокой термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями, возможностью создания на их основе негативных фоторезистов [9].

Важной особенностью данного класса полимеров является то, что полиамидокислоты обладают способностью растворяться как в органических растворителях, так и в водно-щелочных растворах, что позволяет создать на их основе фоторезисты водно-щелочного проявления.

Применительно к поставленной задаче необходимо синтезировать продукты, отличающиеся высокой эластичностью, хорошей растворимо-

стью в органических растворителях и способностью структурироваться под действием УФ-излучения.

Очевидно, что всем этим качествам, в сочетании с термостойкостью, могут удовлетворять полиимиды с шарнирными атомами (или группами атомов) в цепи, что и определило строение исходных веществ.

Были синтезированы полиамидокислоты на основе получаемого в промышленности ароматического диамина – 4,4'-диаминодифенилоксида и диангидридов: пиромеллитового диангидрида; диангидрида 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты; диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты; диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты; диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоновой кислоты 4,4'-дифенокси-(2,2-дифенил)-пропана.

Отсутствие растворимости после имидизации полиамидокислот заставило остановиться на стадии получения промежуточных, хорошо растворимых продуктов, какими и являются эти кислоты, а способность полимеризоваться под действием УФ-излучения легче всего достигается за счет (мет)акриловых групп [10].

Наиболее простым путем для синтеза подобных продуктов представляется такой вариант, когда на первом этапе при избытке диамина получают полиамидокислоту с концевыми аминогруппами. Полученный продукт без выделения из раствора при взаимодействии с хлорангидридом (мет)акриловой кислоты образует ненасыщенный олигомер. Общая схема такого синтеза представлена ниже:

1. Получение полиамидокислоты с концевыми аминогруппами:

(n+1) H_2N–C_6H_4–O–C_6H_4–NH_2 + n (HOOC)$_2$R(COOH)$_2$ ⟶

H_2N–C_6H_4–O–C_6H_4–[NH–CO–R(COOH)$_2$–CO–NH–C_6H_4–O–C_6H_4]$_n$–NH_2

2. Получение полиамидокислоты с концевыми ненасыщенными группами:

H_2N–C_6H_4–O–C_6H_4–[NH–CO–R(COOH)(CO–CH)–CO–NH–C_6H_4–C–C_6H_4]$_n$–NH_2 + CH_2=C(CH_3)–COCl (пиридин; –HCl) ⟶

CH_2=C(CH_3)–CO–NH–C_6H_4–O–C_6H_4–[NH–CO–R(COOH)(COOH)–CO–NH–C_6H_4–O–C_6H_4]$_n$–NH–CO–C(CH_3)=CH_2

R= (фрагменты бензола; бензофенона; дифенилоксида; дифенила; 2,2-бис(4-феноксифенил)пропана)

Ненасыщенные полиамидокислоты обладали хорошей растворимостью как в органических растворителях, например, в *N,N*-диметилформамиде, так и в водно-щелочных растворах, например, в 1...2 % водном растворе кальцинированной соды.

Известно, что в состав композиций для фоторезистных материалов входит ряд компонентов, обеспечивающих получение качественных пленок. Обычно для повышения светочувствительности композиций в них добавляют фотоинициатор, способный инициировать реакцию полимеризации под действием света в процессе отверждения сухого пленочного фоторезиста.

Несмотря на то, что существует много фотоинициаторов различных видов, только некоторые из них обладают комплексом свойств, позволяющих применить их в производстве сухих пленочных фоторезистов.

На основании анализа литературных данных было решено остановиться на фотоинициирующей системе, включающей бензофенон и кетон Михлера.

У бензофенона высокий квантовый выход, он надежен и прост в использовании, имеет сравнительно невысокую стоимость. Однако использование композиций на основе бензофенона ограничено обязательным применением кварцевых фотошаблонов, так как максимум чувствительности слоев находится в области 254 нм. Он применяется в сочетании с сенсибилизатором – 4,4'-бис-(диметиламино-)бензофеноном (кетоном Михлера), имеющим максимум поглощения в области 355 нм. Фотоинициирующая система на основе этих двух компонентов имеет сравнительно высокую эффективность за счет синергизма.

Максимум поглощения фотоинициирующей системы почти точно согласуется с линией эмиссии ртути на 365 нм. Она, обладая высокой фотохимической активностью, не вызывает полимеризации композиции при длительном хранении в темноте, а также не приводит к коррозии металлических подложек, контактирующих с фотополимеризующейся композицией, не ухудшает диэлектрических показателей получаемых покрытий.

Для оценки пригодности использования данной фотоинициирующей системы были сняты спектры УФ-поглощения синтезированных ненасыщенных полиамидокислот, из которых следует, что только в случае полимера на основе диангидридов 3,3', 4,4'-тетракарбоновой кислоты 4,4'-дифенокси-(2,2-дифенил)-пропана обеспечивается почти полная прозрачность полимера в области 355 нм.

Для других композиций, полученных нами, необходимо вести поиск фотоинициатора или фотоинициирующей системы, действующей либо в области жесткого ультрафиолета (200...250 нм), что крайне ограничит область применения фоторезиста, либо в области видимого света (400...500 нм).

Хотя ненасыщенные полиамидокислоты способны под действием УФ-излучения в присутствии фотоинициаторов полимеризоваться с образованием нерастворимых продуктов, они оказались непригодными для создания сухих пленочных фоторезистов.

Светочувствительные слои, состоящие только из ненасыщенной полиамидокислоты и фотоинициирующей системы, не обладают липкостью при температуре, принятой для нанесения сухих пленочных фоторезистов (80...120 °С). Кроме того, эти слои обладают неудовлетворительной адгезией к полиэтилентерефталатной основе и защитной полиэтиленовой пленке, что не позволяет создать сухой пленочный фоторезист, пригодный для промышленного использования. Поэтому для улучшения физико-механических характеристик светочувствительных слоев на основе по-

лиамидокислот, а также для повышения их светочувствительности, в состав фотополимеризующихся композиций было решено вводить модификаторы – ненасыщенные соединения, обеспечивающие нужные технологические свойства.

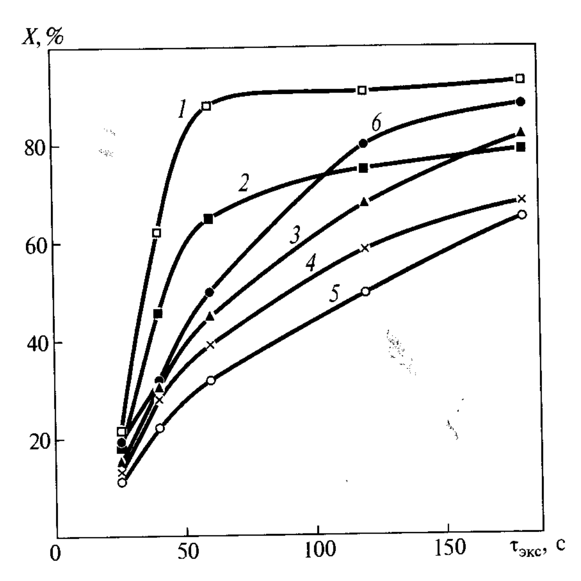


Рис. 9.7. Зависимость степени отверждения полимеров *X*, полученных полимеризацией ненасыщенных мономеров, от времени экспонирования $\tau_{экс}$:
1 – ТГМ-3; *2* – диметакрилат этиленгликоля; *3* – МГФ-9; *4* – МГФ-1; *5* – МЭО; *6* – ТГМ-3:МГФ-9:МЭО = 1:1:1

Ненасыщенные мономеры или олигомеры, обычно применяемые в составе сшивающихся под действием УФ-излучения систем, должны иметь малую токсичность, низкую упругость паров и высокую реакционную способность.

Нами были исследованы серийно выпускаемые продукты: ТГМ-3 (диметакрилат триэтиленгликоля); диметакрилат этиленгликоля; МГФ-9 (диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)-фталат); МГФ-1 (диметакрилат-бис-(этиленгликоль)-фталат); МЭО (метакрилированный эпоксидный олигомер ЭД-22). Была оценена активность этих мономеров в процессе фотохимической полимеризации в присутствии системы: бензофенон – кетон Михлера. Зависимости степени отверждения от времени экспонирования приведены на рис. 9.7.

Поскольку ни один из ненасыщенных мономеров по совокупности свойств не обладает оптимальными характеристиками, в дальнейшем использовались смеси мономеров, взятых в различных соотношениях.

Исследование процессов отверждения смесевых составов показало, что за 300 секунд экспонирования под лампой УФО содержание гель-фракции для всех покрытий достигает высоких значений (85...90 %) (рис. 9.8).

Таким образом, очевидно, что для достижения оптимальных характеристик фотоотверждаемых защитных покрытий необходимо осуществлять модификацию ненасыщенных полиамидокислот смесями диметакрилатов (МГФ-9: МЭО; ТГМ-3: МЭО, ТГМ-3: МГФ-9: МЭО). При этом ожидается, что улучшение совместимости мономеров со связующим будет спо-

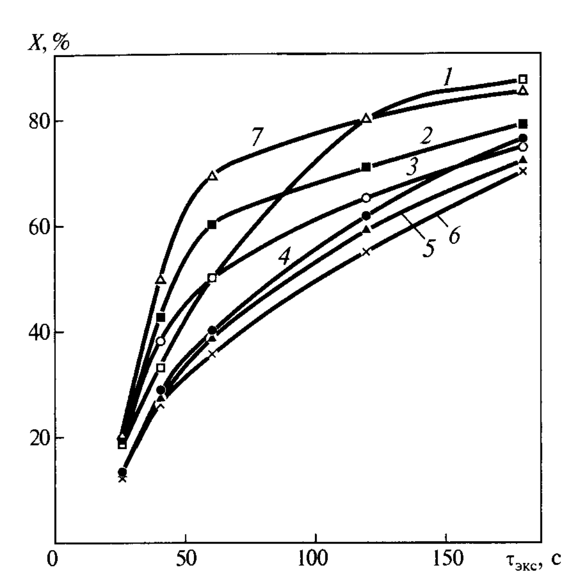


Рис. 9.8. Зависимость степени отверждения полимеров, полученных сополимеризацией ненасыщенных мономеров, от времени экспонирования $\tau_{экс}$:
1 – ТГМ-3:МГФ-9:МЭО = 1:1:1;
2 – ТГМ-3:МЭО = 1:1; *3* – МГФ-9:МЭО = 1:1;
4 – ТГМ-3:МЭО = 2:1; *5* – ТГМ-3:МЭО = 1:2;
6 – МГФ-9:МЭО = 2:1; *7* – МГФ-9:МЭО = 1:2

собствовать снижению внутренних напряжений в покрытии и повышению адгезии светочувствительного слоя фоторезиста к подложке.

В качестве фотоинициаторов для полиимидных фоторезистов использовали синергическую смесь бензофенона и кетона Михлера, так как они обладают высокой фотохимической активностью и неионогенны, в связи с чем не оказывают влияния на диэлектрические показатели покрытий.

Влияние содержания бензофенона и кетона Михлера на процесс фотохимического отверждения полиимидного фоторезиста было изучено на примере композиций, включающих полиамидокислоту на основе диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетра-карбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида с молекулярной массой 10600 и олигоэфиракрилата ТГМ-3.

На рис. 9.9 видно, что увеличение содержания бензофенона в светочувствительном слое с 1 до 5 (масс.ч) способствует повышению светочувствительности фоторезиста, которая при дальнейшем увеличении его концентрации не растет.

Однако использование бензофенона в качестве фотоинициатора даже в оптимальном количестве 5 % (масс.) не позволяет достигнуть требуемого уровня светочувствительности, который должен быть в 4–5 раз выше. Это объясняется тем, что бензофенон имеет λ_{max} = 254 нм, а в этой области имеют сильное поглощение как полиамидокислота, так и оптическое стекло.

Вместе с тем, использование в качестве фотоинициатора кетона Михлера (4,4′-бис-(диметиламино-)-бензофенона) позволяет сместить максимум поглощения в область 355 нм. Из рис. 9.10 видно, что светочувствительность в присутствии кетона Михлера увеличивается до значения 0,70...0,75 (масс.ч), после чего она практически не меняется.

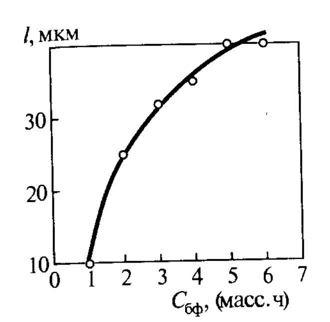


Рис. 9.9. Зависимость толщины сшитого слоя фоторезиста *l* от содержания бензофенона $C_{бф}$ (время экспонирования 15 мин)

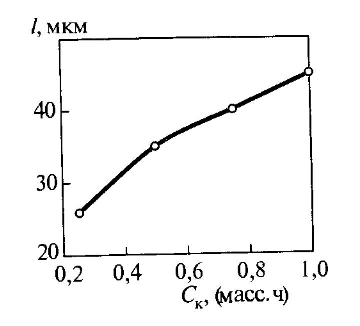


Рис. 9.10. Зависимость толщины сшитого слоя фоторезиста *l* от содержания кетона Михлера $C_к$ (время экспонирования 6 мин)

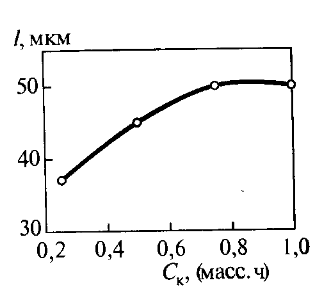


Рис. 9.11. Зависимость толщины сшитого слоя фоторезиста *l* от содержания кетона Михлера $C_к$ при постоянном содержании бензофенона – 5 (масс.ч) на 100 (масс.ч) ненасыщенной полиамидокислоты (время экспонирования 3 мин)

Оптимальным составом синергической смеси фотоинициаторов является соотношение бензофенон: кетон Михлера – 5:0,7...0,75 (масс.ч) (рис. 9.11). При этом достигается уровень светочувствительности фоторезиста, обеспечивающий возможность его технического использования.

Для исследования характеристик материалов на основе данных композиций были изготовлены образцы сухого пленочного фоторезиста с толщиной светочувствительного слоя 25 мкм. Результаты исследований показали, что оптимальными технологическими и эксплуатационными свойствами обладают композиции на основе ненасыщенной полиамидокислоты с молекулярной массой 10600 (табл. 9.10).

Уменьшение молекулярной массы ненасыщенной полиамидокислоты до 5300 приводит к получению более хрупких покрытий, что обусловливает заметное снижение показателей гибкости и адгезии к подложке. Вследствие этого резольвометрические характеристики фоторезиста и устойчивость покрытия к воздействию припоя ПОС-61 при температуре 400 °С также ухудшаются.

Увеличение молекулярной массы ненасыщенной полиамидокислоты до 19800 способствует повышению гибкости покрытий, тем не менее увеличение времени проявления композиций и снижение разрешающей способности указывает на необходимость использования более низкомолекулярного полимера.

Таблица 9.10. **Характеристики сухих пленочных фоторезистов, содержащих ненасыщенную полиамидокислоту на основе диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида с молекулярной массой 10600**

Свойства	№ композиций								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Оптимальное время экспонирования, мин	4	3,5	3	3,5	3	3	4	3,5	3,5
Время проявления светочувствительного слоя ($t_{р\text{-}ра}$ = 25 °C), мин	4	3,5	3	3,5	3	3	4	3,5	3,5
min ∅ изгиба защитного покрытия при испытании на гибкость, мм	8	5	5	10	7	8	5	3	3,5
Адгезия к медной подложке, баллы	2	1	1	2	1	1	1	1	1
Время разрушения покрытия при погружении в припой ПОС-61 при t = 400 °C, с	20	30	28	18	29	22	30	35	28
Разрешающая способность, мкм	60	40	40	70	50	50	50	40	40

Проведенные исследования показали, что снижение содержания ненасыщенных мономеров приводит к ухудшению основных показателей фоторезистов, а увеличение их количества сверх оптимального не даст возможности достичь той термостойкости защитных покрытий, которая возможна в данной системе.

Из табл. 9.10 следует, что состав 8, именуемый далее «состав 1», обладает оптимальным сочетанием технологических и эксплуатационных характеристик. Высокие значения гибкости (минимальный диаметр изгиба — 3 мм) и термостойкости защитного покрытия (время разрушения при погружении в припой ПОС-61 при t = 400 °C — 35 с) позволяют рекомендовать данный состав сухого пленочного фоторезиста для получения термостойких защитных селективных покрытий печатных кабелей и гибких печатных плат.

При исследовании свойств сухих пленочных фоторезистов, содержащих ненасыщенные полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоновой кислоты 4,4'-дифенокси-(2,2-дифенил)-пропана и 4,4'-диаминодифенилоксида, отмечено, что в этом случае наилучшие результаты достигаются при использовании ненасыщенной полиамидокислоты с молекулярной массой 12500. Ее увеличение до 17100 или уменьшении до 5500 приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик защитных покрытий (табл. 9.11).

При этом установлено, что снижение содержания ненасыщенных мономеров в составе фотополимеризующихся композиций вызывает снижение основных показателей фоторезистов, а их увеличение снижает время разрушения покрытий при погружении в припой ПОС-61 (t = 400 °C) до значений порядка 17...28 с.

Таблица 9.11. **Характеристики сухих пленочных фоторезистов, содержащих ненасыщенную полиамидокислоту на основе диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты 4,4'-дифенокси-(2,20дифенил)-пропана и 4,4'-диаминодифенилоксида с молекулярной массой 12500**

Свойства	№ композиций								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Оптимальное время экспонирования, мин	3,5	3	2,5	3	2,5	2,5	3,5	3	3
Время проявления светочувствительного слоя ($t_{р\text{-}ра}$ = 25 °C), мин	3	2,5	2,5	3	2,5	2,5	3,5	3	3
min ∅ изгиба защитного покрытия при испытании на гибкость, мм	6	4	5	10	8	9	5	4	5
Адгезия к медной подложке, баллы	1	1	1	2	1	1	1	1	1
Время разрушения покрытия при погружении в припой ПОС-61 при t = 400 °C, с	25	30	28	15	23	17	23	29	27
Разрешающая способность, мкм	45	35	40	60	45	45	50	45	45

Использование в составе фоторезистов ненасыщенной полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоновой кислоты 4,4'-дифенокси-(2,2-дифенил)-пропана и 4,4'-диаминодифенилоксида позволяет повысить, по сравнению с аналогичными по составу фоторезистами, содержащими в качестве полимерной основы ненасыщенную полиамидокислоту на основе диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, технологические характеристики материалов, что приводит к повышению производительности труда при изготовлении защитных рельефов.

Сравнение эластических свойств термообработанных покрытий показало, что в случае использования ненасыщенной полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида наблюдается некоторое их снижение. Вследствие этого, области применения разработанных материалов будут разными.

Очевидно, что на изменение эластических свойств покрытий оказывает влияние химическое строение используемой полиамидокислоты и прежде всего структура шарнирного фрагмента, связывающего арильные остатки в молекуле диангидрида. Кислородный мостик обеспечивает большую подвижность, чем изопропилиденовая группировка.

41 — 6928

Проведенные исследования показали, что оптимальное сочетание технологических и эксплуатационных характеристик наблюдается у композиции № 11 (см. табл. 9.11), именуемой далее «состав 2». Ее высокие показатели дают возможность использовать этот сухой пленочный фоторезист для получения термостойких защитных рельефов при изготовлении микросхем и плат печатного монтажа.

Как отмечено выше, роль структурирующего агента в защитном покрытии выполняет полиимид. В связи с этим очевидно, что изменение строения исходной полиамидокислоты скажется на свойствах конечного продукта. В этой связи представилось интересным в качестве основы для метакрилирования использовать продукт из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида и диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты:

В отличие от исследованных ранее полиамидокислот, в данном случае ненасыщенные группы являются не только концевыми, но и содержатся в звене полимера.

Испытания показали, что высокая степень структурирования полимера способствует повышению разрешающей способности фоторезистов. В этом случае, при использовании полимера с молекулярной массой 8000 в сочетании с бинарной смесью мономеров ТГМ-3 : МЭО, взятой в

количестве 30 (масс.ч) на 100 (масс.ч) ненасыщенной полиамидокислоты, разрешающая способность светочувствительного слоя, характеризуемая минимально воспроизводимой линией (промежутком, достигается шириной 25 мкм (табл. 9.12, композиция № 23, в дальнейшем называемая «состав 3»). При этом сохраняются хорошие технологические и эксплуатационные характеристики защитных покрытий, что позволяет рекомендовать данную композицию для получения термостойких защитных селективных покрытий прецизионных печатных плат и гибридных интегральных схем, где наиболее важным показателем является разрешающая способность используемого фоторезиста.

Состав 3 обладает наилучшей разрешающей способностью среди всех исследованных нами композиций. Он имеет достаточно высокую термостойкость и гибкость защитного рельефа, что делает его наиболее пригодным для вышеуказанных целей.

Повышенная термостойкость фоторезистов является необходимым условием для получения и длительной эксплуатации в составе изделий спецтехники современных микросхем и других изделий микроэлектроники и печатного монтажа. Попытка создания подобного материала является главной целью настоящей работы. Для сравнительной оценки термостойкости был использован метод динамического термогравиметрического анализа образцов покрытий, имеющих оптимальные технологические и эксплуатационные характеристики (состав 1, состав 2, состав 3), и пленок соответствующих ненасыщенных полиамидокислот в воздушной среде.

Таблица 9.12. **Характеристики сухих пленочных фоторезистов, содержащих ненасыщенную полиамидокислоту на основе 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида и диангидрида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты с молекулярной массой 8000**

Свойства	№ композиции								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Оптимальное время экспонирования, мин	4,5	3,5	3,5	4	3	3	4	3,5	3,5
Время проявления светочувствительного слоя ($t_{р-ра}$ = 25 °С), мин	4	3	3	3,5	3	3	4	3,5	3,5
min ∅ изгиба защитного покрытия при испытании на гибкость, мм	10	7	8	10	8	9	8	6	6
Адгезия к медной подложке, баллы	3	1	1	3	1	1	2	1	1
Время разрушения покрытия при погружении в припой ПОС-61 при t = 400 °С, с	22	32	28	20	30	26	25	32	28
Разрешающая способность, мкм	50	35	35	40	25	30	50	40	45

Продукты термообработки пленок исходных ненасыщенных полиамидокислот в порядке увеличения устойчивости можно расположить в следующий ряд (табл. 9.13).

Покрытия на основе фоторезистов оптимальных составов (состав 1, состав 2, состав 3) по увеличению термостойкости можно расположить в следующем порядке (табл. 9.14).

Таблица 9.13. Данные термогравиметрических испытаний пленок исходных ненасыщенных полиамидокислот на воздухе (t = 5 °C) после термодеструкции

№	Исходные полиамидокислоты	t, °C	Потери, %
1	R= ; R'= ; n; молекулярная масса = 10 600	300	2,78
		400	3,69
		500	6,52
2	R= ; R'= ; n	300	3,07
		400	4,93
		500	9,22
3	R= ; n; молекулярная масса = 8 000	300	2,1
		400	4,67
		500	14,1

Таблица 9.14. Данные термогравиметрических испытаний фоторезистов оптимальных составов на воздухе (Δt = 5 °C)

№	Состав композиций	Потери, %	t, °C
1	Состав 1	10	334,8
		15	432,8
		20	–
2	Состав 2	10	346,9
		15	381,8
		20	352
3	Состав 3	10	323,4
		15	378,2
		20	467,5

Поскольку реальный диапазон температур при технологических и эксплуатационных воздействиях на фоторезист, как правило, не превышает 300 °C, то составы 1, 2 и 3 являются пригодными для использования в изделиях спецтехники, так как потери при этих температурах значительно меньше 10 %, что является вполне допустимой величиной для такого рода материалов.

На основе проведенных исследований ненасыщенных полиамидокислот различного химического строения были определены три состава фотополимеризующихся композиций, обладающие оптимальными технологическими и эксплуатационными характеристиками и имеющие разные области технического использования (табл. 9.15).

Таблица 9.15. Характеристики оптимальных составов сухих пленочных фоторезистов

Свойства	Состав 1	Состав 2	Состав 3
Оптимальное время экспонирования, мин	3,5	3	3
Время проявления светочувствительного слоя ($t_{р\text{-}ра}$ = 25 °C), мин	3,5	2,5	3
min ∅ изгиба защитного покрытия при испытании на гибкость, мм	3	4	8
Адгезия к медной подложке, баллы	1	1	1
Время разрушения покрытия при погружении в припой ПОС-61 при t = 400 °C, с	3,5	30	30
Разрешающая способность, мкм	40	35	25

Фоточувствительные композиции для электроизоляционных лаковых покрытий

Создание радиоэлектронных и электротехнических изделий с высокими технико-экономическими показателями требует дальнейшего совершенствования электроизоляционных материалов и в первую очередь электроизоляционных лаков, которые должны длительно сохранять исходные физические и электрические характеристики в процессе эксплуатации. Основным фактором, определяющим срок службы изоляции, является тепловое старение. Особенно важно увеличение срока службы электроизоляционных покрытий в радиоэлектронике, поскольку печатные узлы, имея высокую стоимость, в большинстве случаев являются изделиями одноразового использования и не подлежат восстановлению.

Исторически электроизоляционные лаки изготовляли на основе природных смол и полимеров (битумы, натуральные смолы, растительные масла и др.). И в настоящее время благодаря высокой экономичности в ряде производств электротехнической промышленности эти лаки, например масляный 202, ФЛ-947, БТ-980, БТ-988, ГФ-95, КФ-965, ФЛ-98 и др., используются довольно широко.

Однако наиболее перспективны электроизоляционные лаки на основе синтетических олигомеров. Это связано со значительными успехами в разработке и организации производства большого ассортимента электроизоляционных лаков с высокими техническими характеристиками, отвечающими требованиям электротехнической, радиотехнической, электронной, авиационной промышленности и космической техники. К числу таких лаков относятся эпоксидные, полиуретановые, полиэфироизоциануратные, полиэфироамидоимидные, кремнийорганические электроизоляционные лаки (промышленные марки: ЭП-96, ЭП-9114, ОЭП-4171-1, УР-973, УР-9119, УР-231, ПЭ-943, ПЭ-939, ПЭ-955, ПЭ-999, ИД-9142, АД-9113, КО-916, КО-936).

В радиоэлектронике для электроизоляции плат печатного монтажа и печатных узлов нашли применение эпоксидный лак ЭП-9114 и алкидноуретановый УР-231 лаки.

В процессе изготовления плат печатного монтажа наиболее длительной операцией является отверждение электроизоляционного лака. Пути возможной интенсификации процесса весьма ограничены. Так, невозможно применение терморадиационного и индукционного отверждения из-за недопустимости нагрева изделий выше 60 °C (и то кратковременно), что может привести к порче электрорадиоэлементов.

Отверждение при естественной температуре наиболее широко применяемых в радиоэлектронной промышленности электроизоляционных лаков УР-231 и ЭП-9114 протекает длительное время и в зависимости от числа слоев лака составляет 11...18 часов. В настоящее время предпринимаются попытки использования ультрафиолетового облучения для интенсификации процесса отверждения при окраске плат печатного монтажа и печатных узлов. Обладая малой энергией и временем отверждения, ультрафиолетовое излучение не оказывает вредного воздействия на окрашиваемое изделие.

Однако эффективное применение метода УФО для получения покрытий возможно лишь для некоторых типов олигомеров. Особое место среди них занимают полифункциональные гетероциклические олигоуретанметакрилаты. Сочетание высоких скоростей отверждения под действием УФО с комплексом ценных свойств покрытий на их основе (высокая адгезионная прочность, прочность к истиранию, криостойкость, фотоокислительная и термоокислительная стабильность, а также высокие защитные и диэлектрические характеристики) свидетельствуют о перспективности использования этих олигомеров в электроизоляционных композициях.

В связи с этим, нами была опробована возможность получения электроизоляционного лака УФ-отверждения на основе олигоуретанметакрилата следующей структуры:

n = 1...3

Отверждение композиций проводилось ртутной лампой высокого давления ДРТ-1000 с расстояния 20 см.

Интенсивность излучения, измеренная методом ферриоксалатного актинометра по ГОСТ 16948-79, составляла 15...16 кВт/м^2. Температуру подложки поддерживали 55 ± 5 °C охлаждением потоком воздуха с использованием столика с водяным охлаждением. Для устранения влия-

ния ИК-составляющей спектра лампы использовали эффективный водяной фильтр.

Процесс отверждения контролировали по нарастанию твердости покрытия и содержанию гель-фракции. Испытания проводились согласно требованиям к электроизоляционным покрытиям плат печатного монтажа и печатных узлов.

Испытания лаковых покрытий проводились через двое суток после облучения.

Для оценки диэлектрических характеристик двухслойных покрытий (толщина 30 мкм) определяли электрическую прочность E по ГОСТ 6433—71 на пробойной установке при частоте 50 Гц, удельное объемное ρ_v и удельное поверхностное ρ_s электрические сопротивления по ГОСТ 6433—71, сопротивление изоляции $R_{из}$ по ГОСТ 10316—78 на печатных тест-платах, изготовленных по фотошаблону с расстояниями между электродами 0,3; 0,4; 0,5 мм.

Для выбора фотоинициатора были проведены сравнительные испытания лаковых композиций с различными фотоинициаторами: БКМ (бензофенон:кетон Михлера — 2:1), тригонал, изопропиловый эфир бензоина, трет-бутиловый эфир бензоина.

Наиболее эффективным является фотоинициатор БКМ, но при его введении несколько снижается жизнеспособность композиции. Фотоинициаторы тригонал, трет-бутиловый и изопропиловый эфиры бензоина имеют приблизительно одинаковую эффективность.

Тригонал является импортным продуктом, а БКМ твердым веществом, введение которого в лак трудно осуществимо в технологическом отношении. Из экономических и технологических соображений для дальнейших исследований был выбран за основу лак УР-231 с введением в него трет-бутилового эфира бензоина или его изопропилового эфира в количестве 5 % (масс). Увеличение содержания фотоинициатора до 7...8 % (масс.) приводит к получению желтых хрупких пленок.

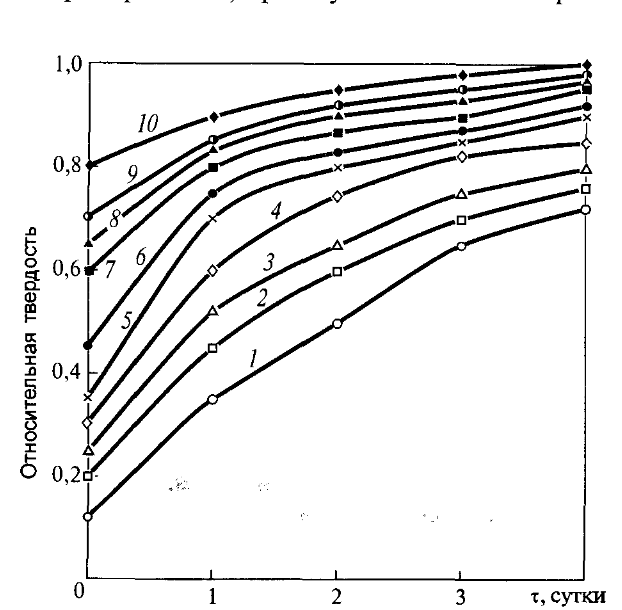


Рис. 9.12. Зависимость нарастания твердости во времени для полиуретанового лака после различного времени экспозиции под УФО. Температура подложки 20 °С. Время экспозиции под УФО, мин: *1* — 3; *2* — 5; *3* — 7; *4* — 9; *5* — 13; *6* — 15; *7* — 20; *8* — 25; *9* — 30; *10* — 35

Интересно отметить тот факт, что двухслойные покрытия на основе полиуретанового лака, отвержденного как послойно, так и нанесенные последовательно с выдержкой 30 минут («мокрый по мокрому») и отвержденные за один раз в течение одинакового времени, практически не отличаются по свойствам.

В отличие от известных фотоотверждаемых композиций разработанный лак способен к доотверждению после ультрафиолетового облучения. На рис. 9.12 представлены зависимости нарастания твердости покрытия во времени после различного времени экспонирования под действием ультрафиолетового облучения. Температура подложки во время облучения поддерживалась 20 ± 5 °С. Даже на охлаждаемой подложке (температура 20 °С) после ультрафиолетового облучения 5 мин и более образуются твердые нелипкие покрытия (твердость 0,2), что позволяет производить съем и складирование изделий. В течение первых суток после облучения происходит нарастание твердости покрытия до 0,45 с образованием покрытия, стойкого к царапанью, и становится возможно производить монтаж окрашенных плат печатного монтажа в аппаратуру. Как видно из рисунка, в течение недели твердость покрытия для всех случаев экспонирования возрастает до 0,95.

На рис. 9.13 представлены кривые зави-

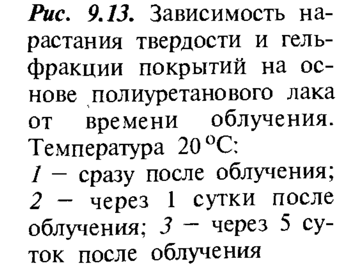
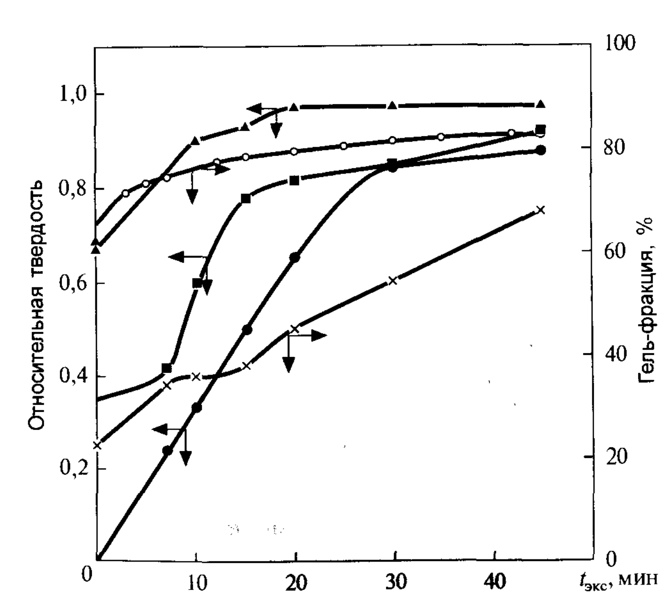


Рис. 9.13. Зависимость нарастания твердости и гель-фракции покрытий на основе полиуретанового лака от времени облучения. Температура 20 °С:
1 — сразу после облучения;
2 — через 1 сутки после облучения; *3* — через 5 суток после облучения



симости нарастания твердости и гель-фракции от времени ультрафиолетового облучения, измеренные сразу после облучения, через сутки и через 5 суток после облучения. Для покрытий, подвергнутых экспозиции под ультрафиолетовым облучением более 3-х минут, содержание гель-фракции достигает за 5 суток предельного своего значения 80 ± 3 %. Причем основное увеличение содержания гель-фракции и твердости происходит в течение первых суток и при увеличении времени экспонирования до 10 мин. Оптимальным технологическим режимом отверждения покрытий на основе лака в зависимости от типа фотоинициатора и допустимой температуры подложки является ультрафиолетовое облучение при помощи лампы ДРТ-1000 с расстояния не более 25 см в течение 5...10 мин.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан фотоотверждаемый полиуретановый электроизоляционный лак для окраски плат печатного монтажа и печатных узлов. Покрытия на основе лака имеют следующие характеристики: эластичность по ШГ-1 – 1 мм; твердость – 0,8; прочность при ударе – 5 дж; адгезия к меди, стеклотекстолиту – 1 балл; влагопоглощение не более 1 %; спиртобензостойкость не менее 100 движков; напряжение пробоя E не менее 42 кВ/мм; удельное объемное сопротивление ρ_v – $3{,}7 \cdot 10^{14}$ Ом · см; удельное поверхностное сопротивление ρ_s – $6{,}3 \cdot 10^{13}$ Ом; сопротивление изоляции $R_{из}$ – $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Ом. Основные характеристики фотоотверждаемого защитного полиуретанового лака показаны далее:

1. Время отверждения под УФО, мин, не более 5
2. Относительная твердость по *М*–3, усл. ед. .... 0,7...**0,9**
3. Прочность при изгибе по *ШГ*–1, мм, не более 1
4. Адгезия, баллы:
   к меди 1
   к стеклотекстолиту 1
5. Электрическая прочность, E, кВ/мм, не менее:
   в открытой зоне .... 30...76
   в теневой зоне .... 19...25
6. Удельное объемное сопротивление, ρ_v, Ом · см:
   в открытой зоне .... $(3{,}1...4{,}7) \cdot 10^{14}$
   в теневой зоне .... $(1{,}6...2{,}4) \cdot 10^{13}$
7. Удельное поверхностное сопротивление, ρ_s, Ом:
   в открытой зоне .... $(5{,}8...7{,}3) \cdot 10^{13}$
   в теневой зоне .... $(2{,}6...3{,}2) \cdot 10^{11}$
8. Сопротивление изоляции, $R_{из}$, Ом:
   в открытой зоне .... $(3{,}3...7{,}4) \cdot 10^{10}$
   в теневой зоне .... $(3{,}0...3{,}4) \cdot 10^{9}$

9.3. НАПОЛНЕННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Создание наполненных эластомерных материалов со специальными свойствами, работающих в особых жестких условиях эксплуатации, является в настоящее время чрезвычайно актуальной задачей. Перспективным путем получения таких резин является использование специальных наполнителей в эластомерной матрице традиционных каучуков, которые придают материалу необходимый комплекс особых свойств.

Во многих отраслях промышленности и в быту работает большое количество источников высокочастотного электромагнитного излучения, которое оказывает вредное воздействие на организм человека и отрицательно влияет на работоспособность электронной техники. Проблема электромагнитной экологии в последние годы выходит на одно из первых мест. Поэтому создание высокоэффективных материалов, экранизирующих высокочастотное электромагнитное излучение, весьма актуально.

В настоящее время имеется четкая тенденция замены энергоемких экологически вредных продуктов в рецептуре шинных резин, в особенности техуглерода, составляющего более 50 % наполнения эластомерной композиции, на экологически чистые кремнекислотные наполнители. Однако использование непосредственно в чистом виде белой сажи взамен техуглерода технологически не представляется возможным, вследствие высокой гидрофильности белой сажи, ее плохого распределения в эластомерной матрице, что приводит к ухудшению свойств резиновых смесей и резин на их основе.

Поэтому актуальной проблемой является создание модифицированных белых саж, пригодных для изготовления экологически безопасных шин, характеризующихся высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Нами рассмотрены два основных направления создания наполненных эластомерных материалов со специальными свойствами:

– Создание эластомерных композиций для шинных резин, содержащих модифицированные кремнекислотные наполнители, характеризующиеся низким уровнем гистерезисных потерь, малым сопротивлением качению и высокой износостойкостью.

– Создание высокоэффективных резин, экранирующих высокочастотное электромагнитное излучение за счет использования в качестве наполнителя металлсодержащего графита.

Создание эластомерных композиций для экологически безопасных шин

Наполнители являются важнейшими ингредиентами, применяемыми в производстве эластомерных материалов. При введении техуглерода в резиновые смеси повышается прочность резин, их твердость, сопротивление истиранию. Большинство эластомерных материалов, особенно на основе синтетических каучуков, содержит значительное количество техуглерода (свыше 50 (масс.ч) на 100 (масс.ч) каучука).

Проблема замены техуглерода на экологически безопасную белую сажу в рецептуре шинных резин является очень важной. Однако сопоставление свойств традиционного наполнителя – технического углерода и диоксида кремния (белой сажи) свидетельствует о технологических трудностях замены техуглерода на белую сажу. Белая сажа обладает высокой гидрофильностью, плохо распределяется в эластомерной матрице, существенно повышает жесткость резиновых смесей и снижает прочностные показатели вулканизатов [11].

Большой интерес представляет получение наполнителей на основе белой сажи с модифицированной поверхностью частиц за счет реакции по силанольным группам. Химическая обработка белой сажи позволяет получить на ее поверхности органические функциональные группы, придающие поверхности гидрофобность и способные принимать участие в формировании структуры эластомерного материала [12].

В химической модификации минеральных наполнителей можно выделить следующие основные направления: обработка силанами [13]; поверхностно-активными веществами; использование привитых полимеров и олигомеров, содержащих функциональные группы (стирол, карбоксилированный полибутадиен) [14]. Поверхностная обработка наполнителя позволяет направленно регулировать его взаимодействие с каучуком и получать эластомерные материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных свойств.

Представляет интерес использование в качестве модификатора поверхности белой сажи органических полисульфидов (тиоколов). Тиоколы – полимеры и олигомеры, содержащие в главной цепи серные мостики. Полисульфидные олигомеры представляют собой высоковязкие темные жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в ароматических и галогензамещенных алифатических углеводородах. Тиоколы не ядовиты, поэтому они нашли широкое применение для изготовления герметиков, используемых при строительстве жилых помещений.

В полисульфидном олигомере можно условно выделить три химически активных центра, по которым происходят химические превращения: концевые меркаптанные группы, полисульфидные мостики и эфирные звенья, содержащиеся в главной цепи.

$$\begin{array}{l} H{-}S{-}R\sim(R{-}S{-}S)_n{-}(R^I)_m\sim\sim\sim\sim\sim\sim R{-}S{-}H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \llcorner(R{-}S{-}S)_k\sim R{-}S{-}H \end{array}$$

где R – CH_2-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-CH_2; R^I – углеводородный остаток разветвляющего агента 1,2,3-трихлорпропана.

В полисульфидных звеньях атомы серы не равноценны – с уменьшением межатомных расстояний снижается реакционноспособность полисульфидных звеньев. Возрастание расстояния между атомами серы имеет место при увеличении числа последних в полисульфидном звене. Поэтому полимеры с высокой степенью сульфидности более реакционноспособны по сульфидным звеньям.

Анализ литературных данных показал, что тиоколы оказывают положительное влияние на процесс вулканизации непредельных каучуков и комплекс свойств получаемых резин.

Положительная роль тиоколов в качестве ингредиента резиновой смеси заключается в следующем:

– Тиоколы хорошо диспергируются в резиновых смесях при их изготовлении, при этом они могут выполнять роль пластификаторов, облегчая процесс изготовления смеси и ее последующей переработки. Уменьшается опасность преждевременной вулканизации.

– Процесс вулканизации с участием тиокола протекает более мягко, что дает возможность повышать температуру и вулканизовать толстостенные изделия.

– Тиоколы повышают стойкость вулканизатов к механическому и тепловому старению.

Механизм участия тиоколов в процессе вулканизации заключается в образовании радикалов при распаде полисульфидных связей главной цепи. Помимо этого возможно взаимодействие каучуков с тиоколами с участием концевых сульфгидрильных групп. Эта реакция может приводить как к модификации каучука, так и к его сшиванию.

Таким образом, модификация белых саж тиоколами является реальным путем получения наполнителя для создания экологически безопасных шин с высоким комплексом эксплуатационных свойств.

Целью данной работы является разработка способа модификации белой сажи низкомолекулярным тиоколом и оценка свойств шинных резин, содержащих модифицированный кремнекислотный наполнитель.

В качестве объектов исследования были выбраны белая сажа БС-120 и тиокол марки НВБ-2. В работе использовали каучуки марок СКС-30-АРКМ-15 и СКИ-3.

Обработку наполнителя проводили из раствора тиокола в органических растворителях (гексан, толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ). Было установлено, что оптимальным растворителем является хлороформ, обеспечивающий наиболее равномерное распределение органического полисульфида на поверхности белой сажи и удаляющийся при комнатной температуре.

Получение модифицированных образцов БС-120 проводили следующим образом. Вначале готовили взвесь белой сажи в хлороформе при весовом соотношении компонентов 1:10. Затем готовили раствор тиокола в хлороформе с концентрацией 5 % (масс.) и приливали его постепенно при интенсивном перемешивании к взвеси БС-120 в хлороформе. Хлороформ удаляли высушиванием образцов на воздухе, а затем в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре.

С целью определения оптимальных условий проведения процесса модификации были исследованы закономерности взаимодействия тиокола с поверхностью белой сажи методом УФ-спектроскопии.

Было показано, что УФ-спектр тиокола в *н*-гексане имеет полосу поглощения, обусловленную диалкилдисульфидными группировками, с максимумом при 242...244 нм.

Проведенный анализ УФ-спектров показал, что разбавленные растворы тиокола подчиняются закону Ламберта–Бера. Уменьшение оптической плотности полосы поглощения тиокола с введением в раствор белой сажи позволило использовать УФ-метод для анализа механизма адсорбции тиокола поверхностью белой сажи.

Были приготовлены растворы тиокола разной концентрации, в которые вводилось разное количество белой сажи, и через определенное время снимали УФ-спектры раствора. Используя калибровочную зависимость, можно определить содержание тиокола, остающегося в растворе после адсорбции в течение определенного времени, и рассчитать количество связанного тиокола, адсорбированного на поверхности белой сажи.

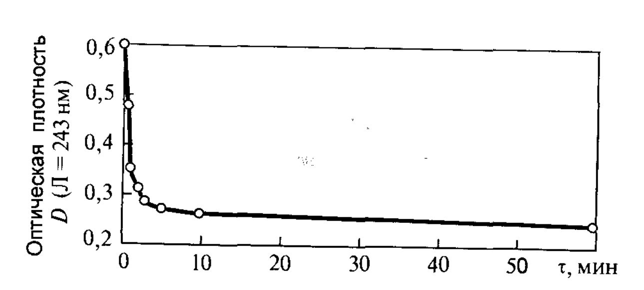


Рис. 9.14. Кинетика адсорбции тиокола на поверхности БС-120. Концентрация тиокола – 0,19 г/л. Содержание белой сажи – 0,07 г

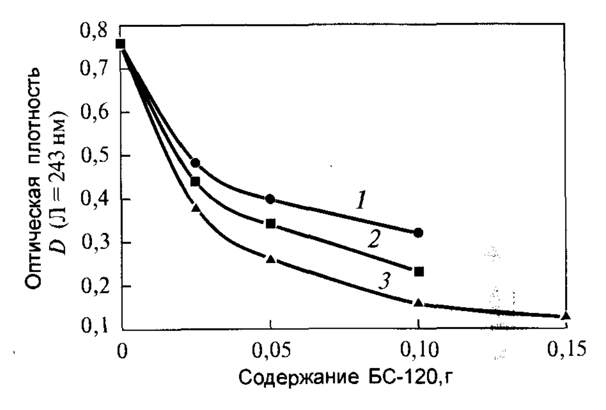


Рис. 9.15. Влияние содержания БС-120 на адсорбцию тиокола. Время адсорбции:
1 – 2 мин; *2* – 20 мин; *3* – 24 ч

Можно видеть (рис. 9.14), что в первые 1...2 мин более половины содержания тиокола из раствора связывается белой сажей.

Количество связанного тиокола зависит от содержания белой сажи (рис. 9.15), оно тем выше, чем больше содержание. Это дает основание предположить, что адсорбция тиокола имеет в основном физическую природу, а роль хемосорбции незначительна.

Введение разных количеств белой сажи в раствор тиокола одной и той же концентрации показывает, что существует критическое отношение между содержанием тиокола в растворе и количеством белой сажи (рис. 9.16).

Таким образом, при обработке БС-120 хлороформенным раствором тиокола вначале, очевидно, протекают адсорбционные процессы с образованием монослоя тиокола на поверхности диоксида кремния, а затем образование полислоев и капель. В тиоколе НВБ-2 присутствуют адсорбционно-активные центры различного типа, делающие возможной как физическую адсорбцию тиокола на поверхности белой сажи, так и хемосорбцию. Логично при этом предположить существование оптимальной степени модификации поверхности белой сажи тиоколом.

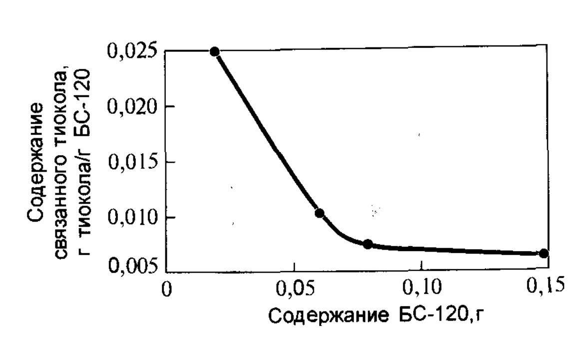


Рис. 9.16. Способность БС-120 удерживать тиокол. Концентрация тиокола – 0,19 г/л. Время – 24 ч

Таблица 9.16. **Свойства протекторных резин с применением 25 (масс.ч) и 45 (масс.ч) БС-120, модифицированной тиоколом, растворная обработка**

Ингредиенты	25 (масс.ч) БС-120				45 (масс.ч) БС-120				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
СКС-30-АРКМ-15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Сера	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Сульфенамид Ц	1,9	1,9	1,9	1,4	1,4	1,6	1,6	1,6	1,6
ДФГ	0,5	0,5	0,5	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Зеосил 1165	45,0	–	45,0	–	–	45,0	–	45,0	–
Si-1289	–	–	4,5	–	–	4,5	4,5	2,5	2,5
БС-120, модифицированная тиоколом, 2,5 %	–	25,0	–	–	–	–	45,0	–	45,0
П-245	20,0	40,0	20,0	60,0	60,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Вязкость по Муни, M_L (1+4) при 100 °С	56	48	50	58	62	70	61	84	67
Сопротивление подвулканизации при 135 °С:									
τ_5, мин	20,5	13,3	12,0	17,0	22,0	16,5	17,0	15,0	15,5
τ_{11}, мин	24,5	14,4	15,5	18,7	23,5	18,5	19,0	16,5	17,0
Вулканизационные характеристики при 190 °С:									
M_L	6,5	6,3	6,5	7,0	6,5	8,5	6,5	10,0	7,0
M_H	25,5	28,0	35,4	26,7	25,5	28,5	27,5	30,2	28,0
τ_{S2}, мин	1,65	1,2	1,26	1,3	1,40	1,35	1,25	1,35	1,20
$\tau_{C(90)}$, мин	2,9	2,05	2,75	2,75	2,50	2,45	2,20	2,35	2,10
Вулканизация 25 мин 155 °С									
Условное напряжение при 300%-ом удлинении, МПа	4,6	7,8	13,5	9,7	9,7	11,0	9,8	12,5	10,0
Условная прочность при растяжении, МПа	17,2	17,9	19,6	19,5	20,8	18,0	17,3	18,8	16,8
Относительное удлинение при разрыве, %	652	521	408	527	531	430	461	395	440
Сопротивление раздиру, кН/м	58	49	54	67	68	57	57	59	56
Эластичность по отскоку:									
20 °С	21	25	23	24	–	–	–	–	–
100 °С	43	51	46	41	–	–	–	–	–
Твердость *при* 20 °С	56	60	68	63	–	–	–	–	–
Гистерезисные потери, К/Е:									
20 °С	0,58	0,55	0,58	0,60	0,62	0,55	0,48	0,50	0,46
100 °С	0,40	0,32	0,32	0,39	0,39	0,33	0,27	0,28	0,26
Истирание по Шопперу, $м^3/см \cdot 10^{-3}$	2,90	2,37	2,23	1,74	1,96	2,14	2,40	2,09	2,50
Коэффициент трения	0,60	0,56	0,55	0,56	0,76	0,77	0,71	0,71	0,74
Теплообразование, °С	95	79	79	91	89	76	64	67	63

Были получены образцы белой сажи БС-120, модифицированной тиоколом при его содержании относительно наполнителя 1 %; 2,5 %; 5 %; 10 % (масс.).

Их испытания в стандартной рецептуре резиновых смесей на основе СКИ-3 показало, что наилучший комплекс упруго-прочностных свойств обеспечивает БС-120 при степени модификации 2...5 % (масс.), при этом показатели условной прочности при растяжении повышаются на 10...12 % по сравнению с контрольными образцами.

Были получены опытные образцы модифицированной белой сажи со степенью модификации 2,5 % (масс.) и проведены их расширенные испытания в НИИШП. Результаты представлены в табл. 9.16.

Оценка свойств протекторных резин, содержащих в качестве наполнителя модифицированную тиоколом белую сажу БС-120, была проведена в сравнении с традиционным наполнителем техуглеродом П-245 и комбинированными наполнителями (П-245 + Зеосил 1165) и (П-245 + БС-120).

Как показали результаты проведенных испытаний, модифицированная тиоколом белая сажа БС-120 при содержании 25 (масс.ч) обеспечивает более высокий уровень свойств протекторных шинных резин. Следует отметить существенное снижение вязкости резиновых смесей, содержащих модифицирован-

ный наполнитель, что улучшает технологичность их переработки. Резины с модифицированной БС-120 обладают низкими гистерезисными потерями, пониженным теплообразованием и низкими показателями по истиранию.

Таким образом, результаты исследования показали принципиальную возможность замены традиционного техуглерода на модифицированную тиоколом белую сажу БС-120 в рецептуре протекторных шинных резин.

Показана возможность замены дорогостоящих импортных продуктов белой сажи Зеосил-1165 и кремнийорганической добавки Si-1289, использующихся в настоящее время в рецептуре отечественных экологически безопасных шин.

Создание эластичных материалов, экранирующих высокочастотное электромагнитное излучение за счет использования в качестве наполнителя металлсодержащего графита

При разработке резин, экранирующих электромагнитное излучение, необходимо использовать комбинации электропроводящих и магнитных наполнителей, при этом в качестве электропроводящих целесообразно применять углеродные волокна или технический углерод, а в качестве магнитных — металлуглеродные наполнители или порошки ферритов [15].

В реальных материалах при взаимодействии с электромагнитным полем возникают потери как за счет наличия у них магнитных μ и диэлектрических ε потерь, так и за счет проводимости. Поэтому основными требованиями к порошкообразным наполнителям для экранирующих электромагнитное излучение резин являются: возможность получения частиц размером 50...200 мкм с определенной (сферической или чешуйчатой) формой; заданным уровнем магнитной и диэлектрической проницаемостей и электропроводности в различных областях электромагнитного спектра [16].

В настоящей работе в качестве наполнителей резин были использованы магнитные графиты с различным содержанием углеродной и металлической составляющей.

Магнитный графит получают из железографитсодержащих отходов, образующихся в процессах, связанных с переливом и продувкой чугуна в миксерных отделениях и отделениях десульфурации металлургических заводов. В результате специальной обработки этих отходов получают

наполнитель, состоящий из графита, магнитного оксида железа (Fe_2O_3) и некоторого количества примесей.

Процесс изготовления магнитного графита позволяет получать конечный продукт с различным содержанием углеродной составляющей. Был исследован комплекс пласто-эластических, физико-механических и электрофизических свойств магнитных эластомеров на основе каучука СКН-40М, в зависимости от содержания магнитного графита и количества в нем углеродной составляющей.

В табл. 9.17 приведены основные характеристики исследованных образцов магнитного графита; имея одинаковую дисперсность, они отличаются содержанием углеродной составляющей (от 15 до 70 %) и соответственно своими электрофизическими характеристиками (удельным объемным электросопротивлением и намагниченностью насыщения).

В исследованиях была использована стандартная для каучука СКН-40М вулканизующая группа, содержание магнитного графита варьировалось от 100 до 500 (масс.ч) на 100 (масс.ч) каучука, в качестве пластификатора использовался дибутилфталат. Резиновые смеси изготавливались на лабораторных вальцах ЛБ-320 160/160 и вулканизовались в электропрессе при температуре 150 °С.

Результаты исследований пластичности резиновых смесей и условной прочности при растяжении вулканизатов приведены в табл. 9.18 и 9.19.

Как видно из табл. 9.18, увеличение содержания магнитного графита от 100 до 500 (масс.ч) приводит к заметному ухудшению технологических свойств резиновых смесей (снижению пластичности). Содержание в магнитном графите углеродной составляющей также оказывает влияние на этот показатель. Условно все исследованные марки магнитного графита можно разделить на 3 группы. Графиты марок 10...13 (содержание углеродной составляющей 40...70 % (масс.)) с увеличением их содержа-

Таблица 9.17. **Состав и свойства исследованных марок магнитного графита**

Наименование показателей	Марка магнитного графита						
	7	8	9	10	11	12	13
Содержание углерода, % (масс.)	15	20	30	40	50	60	70
Дисперсность, мкм	160	160	160	160	160	160	160
Удельное объемное электросопротивление, Ом	0,0024	0,0011	0,00038	0,00034	0,00022	0,00017	0,00014
Намагниченность насыщения, Ам^2/кг	48	44	32	26	22	21,5	12

Таблица 9.18. **Изменение пластичности резиновых смесей в зависимости от типа магнитного графита и его содержания**

Наименование марки магнитного графита	Содержание наполнителя, масс.ч				
	100	200	300	400	500
7	0,65	0,61	0,54	0,49	0,43
8	0,64	0,58	0,52	0,45	0,38
9	0,67	0,61	0,53	0,41	0,25
10	0,65	0,58	0,46	0,32	0,14
11	0,64	0,55	0,43	0,28	0,13
12	0,64	0,55	0,43	0,29	0,15
13	0,66	0,55	0,42	0,27	0,13

Таблица 9.19. **Изменение показателя условной прочности при растяжении в зависимости от типа магнитного графита и его содержания**

Наименование марки магнитного графита	Содержание наполнителя, масс.ч				
	100	200	300	400	500
7	3,8	4,6	3,5	3,0	3,2
8	3,6	4,2	3,7	3,6	3,8
9	8,1	5,3	5,0	5,3	6,8
10	5,8	4,5	4,6	5,5	6,8
11	4,8	4,2	4,5	6,0	7,6
12	4,6	3,8	5,2	6,4	7,2
13	5,6	5,7	6,8	7,4	7,9

ния в композиции резко снижают пластичность. Графиты марок 7–8 (содержание углеродной составляющей 15...20 % (масс.)) позволяют получать резиновые смеси с высокой пластичностью. Графит марки 9 (содержание углеродной составляющей 30 % (масс.)) занимает промежуточное положение по отношению к первой и второй группам.

На физико-механические свойства вулканизатов, наполненных магнитным графитом, оказывает влияние как содержание наполнителя, так и содержание в нем углеродной составляющей. При наполнении 100...200 (масс.ч), вследствие малого значения удельной поверхности (~ 10 м ^{2}/г) частиц наполнителя, эффект усиления не проявляется. Введение 300...500 (масс.ч) магнитного графита первой группы в каучук СКН-40М приводит к некоторому повышению условной прочности при растяжении резины. Для графитов, относящихся ко второй и третьей группам, такого эффекта не прослеживается.

С увеличением содержания магнитного графита твердость резин растет, их эластичность и относительное удлинение снижаются. Магнитные графиты с более высоким содержанием углеродной составляющей имеют более высокие показатели твердости и более низкие показатели эластичности и относительного удлинения.

Одной из основных характеристик, экранирующих высокочастотное электромагнитное излучение материалов, является показатель их удельного объемного электросопротивления. Влияние на показатель удельного объемного электросопротивления резин типа наполнителя и его содержания в композициях приведено в табл. 9.20.

Как видно из этой таблицы, для всех изученных марок магнитного графита с ростом его содержания в резине снижается показатель удельного объемного электросопротивления материала, т. е. растет его электропроводность.

Наиболее высокие показатели электропроводности имеют резины, наполненные магнитным графитом с содержанием углеродной составляющей 40...70 % (масс.) и наполненные выше 400 (масс.ч) на 100 (масс.ч) каучука.

Проведены ориентировочные испытания коэффициента экранного затухания α материалов, наполненных различными марками магнитного графита. Наиболее высокие показатели затухания электромагнитных волн (40 дБ и более) при длине волны от 10 м до 7 см имеют композиции, наполненные 400...500 (масс.ч) магнитного графита, содержащие в своем составе от 40 до 70 % (масс.) углеродной составляющей. Данная тенденция прослеживается как в сантиметровом, так и в метровом диапазоне длин волн.

Таблица 9.20. **Влияние типа магнитного графита и его содержания на показатель удельного объемного электросопротивления резин**

Наименование марки магнитного графита	Содержание наполнителя, масс.ч				
	100	200	300	400	500
7	–	–	15,2	4,8	1,4
8	–	–	9,8	0,65	0,097
9	–	4,7	0,11	0,018	0,007
10	–	0,43	0,052	0,0065	0,0013
11	–	0,31	0,036	0,0053	0,0019
12	–	0,22	0,015	0,0032	0,0016
13	12,7	0,077	0,005	0,0016	0,0008

Таким образом, по комплексу физико-механических и электрофизических характеристик для создания высокоэффективных эластичных экранирующих материалов можно использовать магнитные графиты с содержанием углеродной составляющей более 40 % (масс.), наполнение магнитного графита при этом должно составлять более 400 (масс.ч) на 100 (масс.ч) эластомерного связующего.

С целью определения содержания металлов в магнитном графите было проведено исследование его состава методом лазерной масс-спектрометрии. Этот метод позволяет определять процентное содержание элемента до 10^{-5} % (масс.). Исследования проводили на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMB-01SB, оснащенном лазерно-плазменным ионным источником. Лазерный масс-спектральный метод основан на измерении числа ионов основы и микропримесей, образующихся при испарении и ионизации анализируемого образца сфокусированным лазерным излучением. Анализ показал, что магнитный графит содержит следующие металлы: Fe — $3 \cdot 10^{-1}$; Mg — $1 \cdot 10^{-2}$; Al — $2 \cdot 10^{-2}$; Mn — $4 \cdot 10^{-3}$; Sm, Ni, Cr, Pb, Ti по $2 \cdot 10^{-3}$; Cu — $3 \cdot 10^{-4}$. Основную часть металлической фазы магнитного графита составляют: Fe, Mg и Al. Содержание других металлов незначительно, однако небольшие количества металлов переменной валентности, входящих в состав магнитного графита, могут оказывать негативное влияние на окислительную стойкость материала и потребовать увеличения количества стабилизатора в рецептуре. Следует отметить, что при высокотемпературном способе получения магнитного графита металлы, присутствующие в его составе, находятся в форме оксидов.

Тип эластомерного связующего может оказать существенное влияние на комплекс технологических, вулканизационных физико-механических и электромагнитных характеристик получаемого материала. Поэтому были исследованы композиции, наполненные магнитным графитом с содержанием углеродной составляющей 40 % (масс.) на основе каучуков СКИ-3, СКМС-30РП, СКН-26, СКН-40М и наирита СР-50. Содержание магнитного графита в композиции варьировалось от 100 до 900 (масс.ч) на 100 (масс.ч) эластомерного связующего. Для улучшения технологических характеристик композиций вместе с наполнителем вводилось 20 (масс.ч) пластификатора. В табл. 9.21 показано влияние содержания наполнителя на пластичность исследованных резиновых смесей.

Как видно из табл. 9.21, введение в эластомерную матрицу магнитного графита приводит к значительному снижению пластичности композиций, независимо от типа используемого эластомерного связующего. Следует отметить, что композиции на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30РП, при равном наполнении, имеют более высокие показатели пластичности, чем композиции на основе каучуков СКН-26, СКН-40М и наирита СР-50. Интенсивное снижение пластичности композиций, особенно у резиновых смесей на основе полярных каучуков, вероятно, связано с взаимодействием наполнителя с полярной эластомерной матрицей. Композиции с наполнением выше 600 (масс.ч) на основе наирита СР-50 получить не удалось, из-за их высокой жесткости и низкой когезионной прочности. Композиции с наполнением более 700 (масс.ч) на основе каучуков СКИ-3, СКМС-30РП, СКН-26 и СКН-40М имеют малую когезионную прочность, поэтому определить их пластичность не представляется возможным.

Таблица 9.21. **Влияние типа каучука и содержания наполнителя на пластичность резиновых смесей**

Каучук	Содержание наполнителя, масс.ч			
	100	300	500	700
СКИ-3	0,78	0,52	0,28	–
СКМС-30РП	0,72	0,43	0,31	0,20
СКН-26	0,48	0,24	0.12	0,02
СКН-40М	0,65	0,46	0,14	0,06
Наирит СР-50	0,63	0,24	0,06	–

В табл. 9.22 показано влияние содержания магнитного графита на показатель условной прочности при растяжения вулканизатов на основе различных типов каучуков.

Как видно из табл. 9.22, введение 100...300 (масс.ч) магнитного графита в неполярную эластомерную матрицу приводит в случае каучука СКИ-3 к резкому уменьшению, а в случае каучука СКМС-30РП к незначитель-

Таблица 9.22. **Влияние типа каучука и содержания наполнителя на показатель условной прочности при растяжении резин (МПа)**

Каучук	Содержание наполнителя, масс.ч				
	100	300	500	700	900
СКИ-3	6,2	2,4	3,3	3,2	3,3
СКМС-30РП	2,1	3,0	3,1	3,2	3,2
СКН-26	3,2	4,7	7,4	5,9	5,7
СКН-40М	5,8	5,9	9,2	9,0	8,8
Наирит СР-50	4,0	6,8	8,2	6,4	–

ному увеличению показателя условной прочности при растяжении. Дальнейшее увеличение содержания магнитного графита в композициях на основе неполярных каучуков практически не влияет на показатель условной прочности при растяжении. Это, вероятно, связано с тем, что крупные частицы наполнителя с малой поверхностью (~ 10 м^2/г) практически не взаимодействуют с неполярной эластомерной матрицей. В композициях на основе полярных каучуков СКН-26, СКН-40М и наирита СР-50 увеличение содержания наполнителя до 500 (масс.ч) приводит к увеличению показателя условной прочности при растяжении. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к некоторому снижению этого показателя. Рост показателя условной прочности при растяжении у вулканизатов на основе полярных каучуков можно объяснить взаимодействием полярных групп эластомера с оксидами металлов, входящими в состав магнитного графита. Таким образом, при наполнении более 100 (масс.ч) магнитный графит для полярных эластомеров является усиливающим наполнителем.

Увеличение содержания магнитного графита в композициях на основе исследованных каучуков приводит к повышению твердости вулканизатов, снижает их эластичность и относительное удлинение при разрыве. Вулканизаты на основе неполярных каучуков имеют меньшую твердость и большую эластичность, по сравнению с равнонаполненными вулканизатами на основе полярных каучуков.

При увеличении содержания магнитного графита в эластомерной матрице со 100 до 900 (масс.ч) происходит снижение показателя удельного объемного электросопротивления вулканизатов на 5 порядков (табл. 9.23).

Наиболее интенсивно показатель удельного объемного электросопротивления снижается до наполнения 500 (масс.ч), дальнейшее увели-

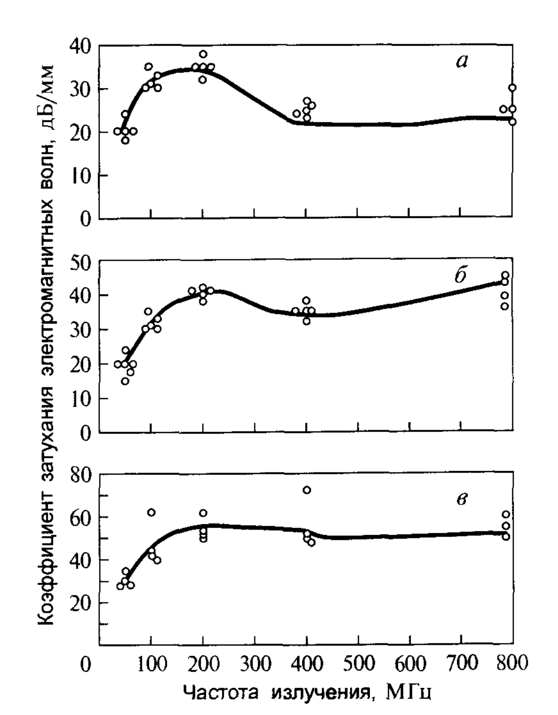
Таблица 9.23. **Влияние типа каучука и содержания наполнителя на показатель удельного объемного электросопротивления резин, Ом•м**

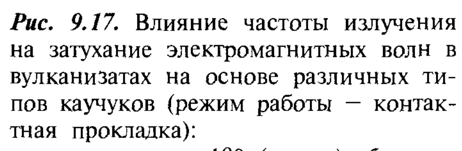
Каучук	Содержание наполнителя, масс.ч				
	100	300	500	700	900
СКИ-3	2,2	0,2	0,009	0,0004	0,0002
СКМС-30РП	4,1	0,5	0,02	0,002	0,002
СКН-26	3,2	0,007	0,002	0,0007	0,0005
СКН-40М	3,8	0,005	0,0009	0,0005	0,0002
Наирит СР-50	4,0	0,005	0,001	–	–

чение содержания наполнителя приводит к незначительному его снижению. Следует отметить, что вулканизаты на основе полярных каучуков СКН-26, СКН-40М и наирита СР-50, в диапазоне наполнения 100...500 (масс.ч), превосходят композиции на основе неполярных каучуков СКИ-3 и СКМС-30РП по показателю удельного объемного электросопротивления. Вероятно, это связано с тем, что в процессе смешения более жесткие полярные эластомеры сильнее подвергают измельчению наполнитель, увеличивая его поверхность, чем способствуют образованию более развитой токопроводящей структуры. При наполнении более 700 (масс.ч) жесткость композиций выравнивается и вулканизаты на основе СКИ-3 и СКН-26 имеют практически одинаковые электрические характеристики.

На волноводной линии 29Э-1225 в режиме контактной прокладки изучено затухание электромагнитных волн в диапазоне частот 50...800 МГц для вулканизатов, содержащих от 100 до 900 (масс.ч) магнитного графита. Результаты испытаний приведены на рис. 9.17.

На затухание электромагнитных волн существенное влияние оказывает только содержание магнитного графита (см. рис. 9.17). С увеличением этого содержания в композициях затухание электромагнитных волн существенно растет. Композиции с наполнением магнитного графита 500 (масс.ч) и выше позволяют получать электромагнитные экраны с коэффициентом экранного затухания электромагнитных волн 40...60 дБ/мм и удельным объемным электросопротивлением менее 10^{-3} Ом·м, независимо от типа применяемого эластомерного связующего.



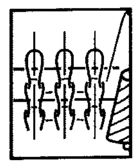

Рис. 9.17. Влияние частоты излучения на затухание электромагнитных волн в вулканизатах на основе различных типов каучуков (режим работы – контактная прокладка):
а – наполнение 100 (масс.ч); *б* – наполнение 500 (масс.ч); *в* – наполнение 900 (масс.ч)

Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее перспективным эластомерным связующим для создания эластичных электромагнитных экранов являются бутадиеннитрильные каучуки марки СКН-26 и СКН-40М. Композиции на их основе обладают высокими физико-механическими характеристиками в сочетании с высоким уровнем электропроводности и экранирующих свойств. Однако высоконаполненные композиции на основе этих каучуков обладают низкими технологическими характеристиками, что затрудняет их изготовление и переработку.

Дальнейшие исследования по созданию эффективных электромагнитных экранов будут посвящены повышению технологических характеристик материала на основе бутадиеннитрильного каучука, путем целенаправленной модификации его жидкими каучуками. Жидкий реакционноспособный каучук на стадии изготовления композиции будет выполнять функцию межструктурного пластификатора, а затем, отверждаясь в процессе вулканизации, будет участвовать в формировании структуры электропроводной резины, модифицируя ее свойства.

10

НОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



10.1. СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Текстильная и легкая промышленность после пищевой является отраслью, с которой обычно начинает развиваться любое государство. В настоящее время в промышленно развитых странах Германии, Франции, США, Италии удельный вес текстильной и легкой промышленности составляет от 6 до 12 % во внутреннем валовом продукте и за счет налогообложения формирует до 20 % национального бюджета, обеспечивая наполнение внутреннего рынка собственными товарами на 75...85 %.

В нашей стране в 1980—1990 гг. доля дохода от функционирования предприятий текстильной и легкой промышленности достигала 27 %, причем на воспроизводство отрасли из бюджета выделялось не более 3 %, а в целом удельный вес отрасли в ВВП страны составлял 7,8 %.

Конкурентоспособной продукция отрасли в период перед перестройкой экономики страны в своем большинстве не являлась. Конкуренцию западным изделиям, как правило, составляли лишь те изделия, которые имели техническое назначение, относившиеся к так называемой группе «А». Это прежде всего многослойные ткани, технологию которых разработал проф. В. А. Гордеев (СПГУТД) с учениками, использовавшиеся в качестве обтекателей ракет, броневой защиты подвижной техники и т. д. Тем же автором в содружестве с докт. техн. наук М. Н. Макеевым была разработана и освоена в производстве технология тканых телефонных, радиотехнических плат и шлейфов, отличавшаяся экологичностью и высочайшей надежностью. Эта работа была удостоена Государственной премии СССР. Получили широкое международное признание работы по созданию антимикробных текстильных материалов проф. А. И. Меоса (СПГУТД) и З. А. Роговина (МГТУ им. А. Н. Косыгина), удостоенного Государственной премии СССР. В морском флоте страны были высоко оценены труды коллективов МГУДТ (проф. В. А. Фукин) и СПГУТД (проф. В. Е. Романов) по созданию обогреваемых водолазных костюмов. Перспективные способы крашения текстильных материалов из смесовой пряжи разработал лауреат Государственной премии СССР проф. Б. Н. Мельников (ИвГХТУ). В создании первых отечественных костюмов для космонавтов участвовали наряду с различными НИИ ученые СПГУТД и МГТУ им. А. Н. Косыгина.

В этот же период советские машиностроители сконструировали и освоили промышленный выпуск конкурентоспособных прядильно-крутильных машин ПК-100, обеспечивающих осуществление двух технологических процессов на одном переходе, и высокоскоростных пневмомеханических прядильных машин БД-200 с числом оборотов камер более 60 тыс. об./мин.

Наиболее высокий физический объем производства предприятий текстильной и легкой промышленности СССР был зафиксирован в 1990 г., когда было произведено, в частности, 7,7 млрд м^2 различных тканей и 735 млн шт. верхних трикотажных изделий.

Последующие годы, ставшие преддверием вхождения отрасли в рыночные отношения, фактически стали периодом ее стагнации и падения.

Быстрое, произведенное фактически без всякой предварительной подготовки акционирование предприятий отрасли, ее отрыв от исконных, основных источников сырья, в первую очередь хлопка из среднеазиатских республик, ставших самостоятельными государствами и теперь продававшими это сырье по мировым ценам, почти полное отсутствие оборотных средств и, наконец, чехарда с управляющими органами власти — все это не могло не сыграть отрицательную роль в состоянии отрасли.

Падение объемов производства на предприятиях текстильной и легкой промышленности было настолько ощутимым, что не могло сравниться даже с периодом Великой Отечественной войны. Изложенное характеризуется следующими показателями, приведенными в процентах к соответствующему году:

	1945 к 1940 г.	1995 к 1990 г.
Ткани, всего	60,1	78,9
Трикотажные изделия	67,0	76,3

Примерно аналогичные показатели и по другим ассортиментным позициям, в том числе по обуви, одежде, галантерее и т. д.

Положение отрасли усугубляло и то, что в Россию хлынул поток весового секонд-хенда, беспошлинный ввоз изделий из Европы, контрабанда из стран Юго-Восточной Азии, подпольное производство, не платившее никаких налогов государству. Довершали разорение отрасли грабительские кредитные ставки коммерческих банков.

К концу 1997 г. — началу 1998 г. началась адаптация предприятий к рыночным условиям, сократилась бартерная торговля, укрепились горизонтальные связи и в результате 20 % предприятий имели положительную динамику работы, а в целом по отрасли наметилось замедление

темпов снижения производства. Вместе с тем в 1998 г., несмотря на имевшиеся прогнозы, объемы производства в отрасли продолжали снижаться и по основному ассортименту продукции падение составило 10...18 %. Наибольшее снижение наблюдалось в выпуске тканей – 34 % и льняной пряжи – 47,8 %. Объем производства отрасли составил всего только 0,93 % от общего валового объема произведенных товаров и услуг всей экономики страны, причем кредиторская задолженность отрасли возросла до 12,5 млрд руб., превысив дебиторскую более, чем в три раза. В свою очередь, убытки по отрасли составили свыше одного миллиарда рублей.

Дефолт в августе 1998 г. сыграл положительную роль в стабилизации отрасли и уже в 1999 г. наметился ее подъем: было уменьшено количество убыточных предприятий, суммы прибыли по отрасли превысили величину допущенных убытков; ряд предприятий, особенно работающих на экспорт, перешел на европейские стандарты ИСО-1400, ИСО-9000, ЭКОТЕКС-100, которые способствовали увеличению доходов отраслевых предприятий, торгующих с зарубежными странами.

В 2000 г. положительная динамика развития отрасли продолжилась. Влияние дефолта заметно ослабло, к тому же уровень потребительского спроса в России по причине того же дефолта существенно снизился и это не могло не отразиться на результатах работы отрасли. В качестве примера приведем показатели работы предприятий текстильной и легкой промышленности Северо-Западного федерального округа (табл. 10.1).

Как видно из приведенных данных, в 2000 г. во всех субъектах Российской Федерации Северо-запада (кроме Мурманской области) был обеспечен существенный рост выпуска продукции, причем общий прирост объема производства текстильной и легкой промышленности в регионе составил 26,0 %. В 2001 г. прирост выпускаемой отраслью продукции существенно замедлился и составил по Федеральному округу всего 1,8 %. Снижение темпов роста производства объясняется главным образом тем, что в наиболее развитых районах региона – г. Санкт-Петербурге, Вологодской и Ленинградской областях – вообще имело место снижение выпуска продукции и прежде всего наиболее крупными и значимыми для статистики предприятиями.

Так, заметно уменьшил выпуск швейных ниток, трикотажной продукции и др. крупнейший текстильный производитель – Санкт-Петербургский концерн «Квартон», в состав которого входят как петербургские, так и московские и псковские предприятия. Также значительно уменьшил выпуск льняных тканей один из наиболее крупных их производи-

Таблица 10.1. **Объемы промышленного производства текстильной и легкой промышленности по субъектам Российской Федерации Северо-западного федерального округа в 2000 и 2001 гг.**

Субъект Российской Федерации	2000 г. Индекс в % к 1999 г.	2001 г. Индекс в % к тому же периоду 2000 г.
Республика Карелия	136,0	117,0
Республика Коми	131,6	132,0
Архангельская область с Ненецким АО	173,1	108,0
Вологодская область	120,9	86,0
Калининградская область	134,2	102,0
Ленинградская область	108,1	97,7
Мурманская область	79,3	152,0
Новгородская область	119,5	108,0
Псковская область	131,0	103,0
г. Санкт-Петербург	115,3	97,1
Всего	126,0	101,8

телей – ОАО «Северлен» (г. Вологда). Неудовлетворительные результаты оказались и в производственной деятельности ОАО «Невская мануфактура», обеспечивающего прессовыми сукнами и синтетической сеткой всю целлюлозно-бумажную промышленность страны.

Примерно аналогичную картину представляет и динамика общероссийского производства продукции текстильной и легкой промышленности, когда после существенного прироста выпуска продукции в 1999–2000 гг. в 2001 г. темпы прироста уменьшились в 4 раза, а по кожевенно-обувной и меховой отрасли по отношению к 2000 году они стали отрицательными (рис. 10.1).

Таким образом, снижение наметившегося прироста производства продукции текстильной и легкой промышленности не способствует решению главной зада-

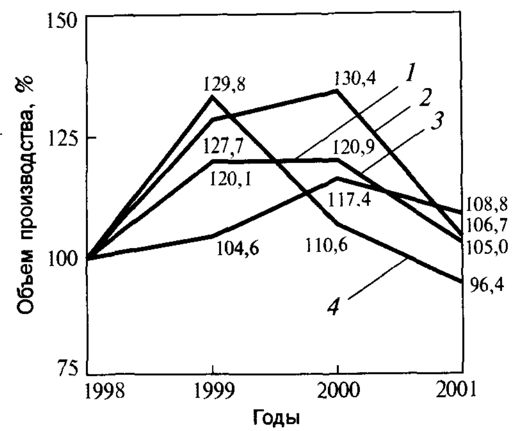


Рис. 10.1. Динамика объемов производства легкой промышленности России и отдельных подотраслей с 1998 по 2001 гг.: *1* – легкая промышленность; *2* – текстильная подотрасль; *3* – швейная подотрасль; *4* – кожевенно-обувная и меховая подотрасль

чи отрасли – обеспечения экономической безопасности страны, удовлетворения населения потребительскими товарами, а экономику России в целом – в производстве технических изделий.

Если в 2000 г. объем производства в отрасли составлял около 20 % от аналогичного показателя 1990 г., то к концу 2001 г. эта доля увеличилась всего лишь до 21 %.

Причин уменьшения темпов прироста в отрасли множество. Это продолжающееся физическое и моральное старение отраслевого технологического оборудования, парк которого изношен на 70...80 %, снижение тарифных ставок на ввоз импортной продукции из-за рубежа.

В связи с большой конкуренцией на товарном рынке предприятия легкой промышленности вынуждены ежегодно обновлять ассортимент выпускаемых изделий на 90...100 %, поэтому производство новых товаров, с одной стороны, повышает конкурентность отечественных изделий, а, с другой – увеличивает производственный цикл и соответственно уменьшает объем производимой продукции.

Не снижается поступление на российский рынок неконтролируемого потока импортной продукции, которое осуществляется «челноками» беспошлинно. Ввозимые таким образом изделия реализуются главным образом на различного рода рынках, в людных местах, у станций метро, причем без всякого налогообложения и без НДС, что наносит существенный вред как бюджету, так и «законопослушным» предприятиям. По имеющимся данным, в 2001 г. на вещевых и смешанных рынках продавалось более 67 % швейных изделий и почти столько же верхнего трикотажа, 44 % чулочно-носочных изделий, по 60 % бельевого трикотажа и меховых изделий, более 58 % кожаной обуви. Общая стоимость привозимой «челноками» продукции, по оценкам специалистов, составляет 10...12 млрд долларов США.

Хотя отечественный потребитель убедился в невысоком качестве импортной (рыночной) продукции, главным фактором в покупке является низкая цена изделий. Между тем, качество продаваемых импортных товаров легкой промышленности, реализуемых в официальных торговых учреждениях, тоже продолжает оставаться невысоким. Так, по данным управления Госторгинспекции по торговле, качеству товаров и защите прав потребителей по Санкт-Петербургу и Ленинградской области, забраковано и снижено в сортности отечественных и импортных товаров, поступивших на потребительский рынок города в 2000 и 2001 гг., весьма значительное количество, причем превалируют здесь в основном импортные изделия (табл. 10.2).

Таблица 10.2. **Брак и снижение сортности изделий легкой промышленности в % к объему проинспектированных товаров в Санкт-Петербурге**

Наименование изделий	Отечественные товары		Импортные товары	
	2000 г.	2001 г.	2000 г.	2001 г.
Швейные изделия	49,1	68,7	78,2	66,6
Чулочно-носочные изделия	80,7	31,5	58,0	76,9
Кожаная обувь	49,1	55,8	45,0	55,4
Верхний трикотаж	40,4	35,4	73,9	91,7
Бельевой трикотаж	22,6	32,5	64,9	66,3

Значительный, если не определяющий фактор в развитии легкой промышленности – это не только спрос, но еще в большей степени платежеспособность населения. Известно, что в результате дефолта доходы российских граждан уменьшились на 25...30 %. Потребитель, переориентировавшись на отечественные изделия, которые стали удовлетворять потребностям и пожеланиям всех слоев населения, способствовал сначала быстрому подъему производства, а затем стал опять переориентироваться на более дешевую импортную продукцию или же на продукцию, производимую теневым бизнесом, доля которого в готовой продукции составляет от 10 до 20 %.

Нельзя не отметить, что экспорт изделий легкой промышленности из Европы активно поддерживается европейскими государствами, принимающими на себя часть экспортных затрат. В свою очередь, изделия, «сработанные» в странах Юго-Восточной Азии, производились на современном высокопроизводительном оборудовании при исключительно низких затратах на труд, что при низких таможенных пошлинах на их ввоз в Россию или же вообще беспошлинном завозе «челноками» также способствовало низким продажным ценам.

В результате всего перечисленного в настоящее время в Российской Федерации удельный вес текстильной и легкой промышленности в общем объеме промышленной продукции составляет 1,8 % и 1,2 % в доходной части бюджета, что в несколько раз меньше показателей 1990 года.

Сейчас отрасль особенно беспокоит то, что Россия в ближайшее время вступит во Всемирную торговую организацию. Принимая во внимание, что текстильная и легкая промышленность является наиболее уязвимым сектором внутреннего рынка, в рамках ВТО существует специальное «Соглашение по текстильным товарам и одежде».

В промышленно развитых странах по производству текстиля, одежды, обуви и др. перечисленный ассортимент продукции относится к числу приоритетных. Так, в США они занимают третью и четвертую позиции

после пищевой и табачной отраслей, в Японии — 3-ю позицию, в то же время в России текстильная промышленность занимает предпоследнее (10—12 места) из 13 обрабатывающих отраслей экономики.

Кстати, код отрасли по государственной классификации «64» является камнем преткновения в конкурсных работах по фундаментальным, да и по прикладным наукам, так как текстильная и легкая промышленность, и соответственно наука об этих отраслях не является в России приоритетной и, значит, если и финансируются из бюджета, то по остаточному принципу. В то же время в отрасли широко используются высокие технологии: электростатика, радиационная и рентгеновская техника, современные химические технологии, биотехнология, современные программно-управляющие средства, прецизионная техника, на некоторых текстильных машинах давление рабочих органов достигает 6 $Н/см^2$, а скорость превышает 100000 $мин^{-1}$.

Несмотря на указанное отношение к текстильной науке, ученые из российских вузов весьма востребованы на Западе, где они работают на контрактной основе; отраслевые вузы неоднократно становились победителями международных научных конкурсов, проводимых ЕС, ЮНЕСКО, НАТО, Соросом и т. д.; в последнее время участилась выдача совместных патентов на изобретения российских и зарубежных ученых, исследующих процессы текстильной и легкой промышленности, создающих новые материалы и изделия.

Отечественная текстильная (мануфактурная) наука относительно молода, в 2003 году ей исполняется 175 лет, и за это время она прошла многие этапы стагнации и развития.

10.2. АССОРТИМЕНТ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОГО СПРОСА

Понятия, определения и классификационные признаки текстильных материалов

Текстильными материалами являются волокна, нити, ткани, трикотаж, нетканые материалы и изделия.

Текстильными волокнами называются протяженные тела, гибкие и прочные с малыми поперечными разрезами определенной длины, пригодные для изготовления текстильных изделий.

Волокна подразделяются на два типа: натуральные и химические.

Натуральные волокна — образуются в природе. Например, развиваются в растениях — хлопок, лен, пенька, джут и др.; на коже животных — шерсть; выделяются насекомыми из желез — шелк.

Химические волокна — изготавливаются в заводских условиях, в результате проведения различных химических реакций, физико-химических и других процессов. Химические волокна подразделяются на два класса: искусственные и синтетические.

Искусственные волокна — изготавливаются из природных полимеров (например, целлюлоза, хлопковый пух, морские водоросли, казеин молока, зеин кукурузных семян; белки, извлекаемые из арахиса и соевых бобов), предварительно подвергнутых различной химической обработке.

Синтетические волокна — для которых сами полимеры предварительно синтезируются из более простых соединений (мономеров).

На рис. 10.2 представлена схема, наглядно раскрывающая классификационные признаки ассортимента натуральных волокон, на рис. 10.3 — химических волокон.

Основным волокном в сырьевом балансе текстильных предприятий РФ является хлопок. Его доля в настоящее время составляет порядка 88 %, на химические волокна приходится 12 %. Предусматривается в перспективе увеличить долю химических волокон в сырьевом балансе до 45 %, в первую очередь за счет полипропиленовых и полиуретановых синтетических волокон и высокомолекулярной вискозы.

Полипропиленовые волокна по объему производства занимают 3-е место в мире (после полиамидных и полиэфирных). Основные свойства этих волокон, такие как химическая инертность, гидрофобность, устойчивость к воздействию бактерий, малый удельный вес, изоляционная способность, позволяют использовать их для производства одежды (в частности, трикотажного белья) и изделий медицинского назначения, в качестве эндопротезов и шовных материалов для хирургии и др.

Перспективным является и производство пряжи с вложением полипропиленовых волокон, в том числе крашеных, что позволяет расширить ассортимент текстильных изделий, увеличить выпуск конкурентоспособной комфортной одежды при замене не менее 30 % импортируемого хлопкового волокна.

Из текстильных волокон изготавливаются ***пряжа и нити***. Пряжей называют текстильные нити, состоящие из волокон ограниченной длины, соединенные между собой скручиванием. Нитями называют прочные тела со сравнительно небольшими поперечными размерами, но

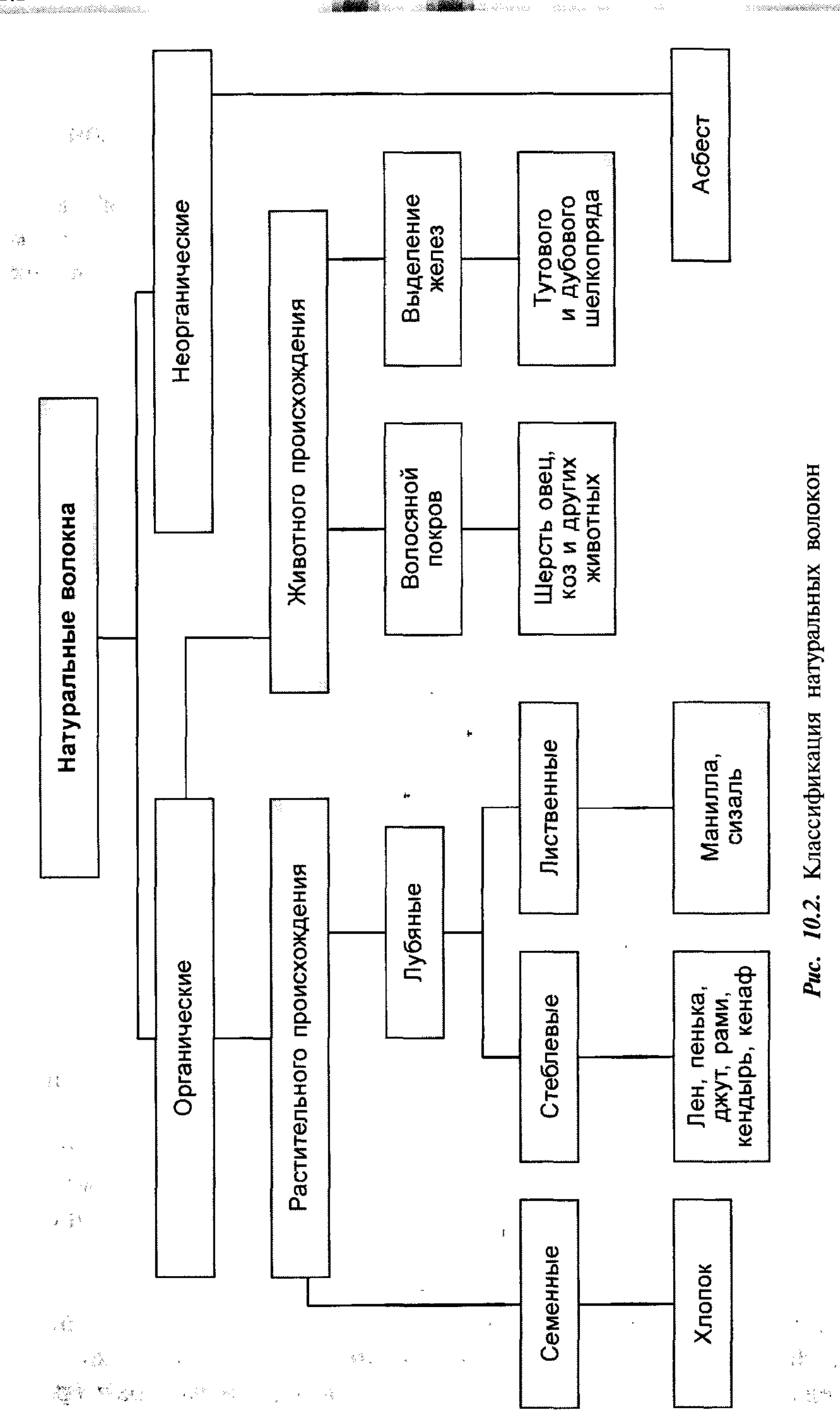


Рис. 10.2. Классификация натуральных волокон

- Химические волокна
  - Неорганические
    - Стеклянные, металлические
  - Синтетические
    - Карбоцепные
      - Фторсодержащие — Фторлон, тефлон
      - Полиолефиновые — Полиэтилен, полипропилен
      - Поливинилспиртовые — Винол, винилон, куралон
      - Полиакрилонитрильные — Нитрон, акрилан, орлон, кашмилон
      - Поливинилхлоридные — Хлорин, ПВХ, виньон, совиден
    - Гетероцепные
      - Полиуретановые — Лайкра, спандекс
      - Полиэфирные — Лавсан, терилен
      - Полиамидные — Капрон, анид, нейлон, энант
  - Органические
    - Искусственные
      - Белковые — Животного происхождения (казеиновое, мериноса)
      - Ацетатные — Триацетатные; Диацетатные
      - Гидратцеллюлезные — Медноаммиачные; Вискозные

Рис. 10.3. Классификация химических волокон

значительной длины. Они бывают комплексными и мононитями. Комплексная нить – это текстильная нить, которая состоит из двух или более элементарных волокон неограниченной длины, соединенных между собой скручиванием или склеиванием.

Мононить – это одиночная нить, не делящаяся в продольном направлении без разрушения.

В основу классификации текстильных нитей (табл. 10.3) положены классификационные признаки натуральных и химических волокон (см. рис. 10.2 и 10.3) и способы получения нитей.

Текстильные нити по классу волокон подразделяются на натуральную и химическую пряжу и химические нити (комплексные и мононити).

По группам и виду волокон текстильные нити подразделяются на: пряжу из растительных волокон (хлопчатобумажную и льняную) и животных (шерстяную); из полиакрилонитрильных (высокообъемную); комплексные нити из искусственных (вискозные, ацетатные, шелковые) и синтетических волокон (полиамидные, полиэфирные, полиуретановые, полиакрилонитрильные, полиофелиновые и др.); мононити из синтетических волокон (полиамидные, полиофелиновые, полипропиленовые и др.).

Таблица 10.3. **Классификация текстильных нитей**

Признак классификации	Вид текстильных нитей		
	Пряжа	Комплексные нити	Мононити
Класс волокон	натуральная, химическая	химические	химические
Группа волокон	из растительных, животных, полиакрилонитрильных	искусственные, синтетические	синтетические
Вид волокон	хлопчатобумажная, льняная, шерстяная, высокообъемная	вискозные, ацетатные, шелковые, полиамидные, полиэфирные, полиуретановые, полиакрилонитрильные, полиофелиновые и др.	полиамидные, полиофелиновые (полипропиленовые) и др.
Состав волокон	однородная, смешанная	однородные, смешанные	однородные, смешанные
Строение	однониточная, крученая, трощеная	однониточные, крученые, трощеные	одиночные
Крутка	обычная, фасонная	обычные, фасонные, текстурированные, армированные	–
Обработка	суровая, отбеленная, мерсеризованная, крашеная, меланжевая	неокрашенные, крашеные, блестящие, матированные	суровые, стабилизированные, крашеные

По составу волокон текстильные нити могут быть однородными, состоящими из волокон одного вида, и смешанными, состоящими из смеси различных по классу и виду волокон, равномерно распределенных по всему поперечному сечению.

По строению пряжа может быть однониточной; крученой, состоящей из двух и более скрученных нитей; трощеной, состоящей из двух или более сложенных нитей.

По крутке текстильные нити различаются на нити обычной и фасонной крутки. По величине крутки пряжа может быть слабой крутки (10...20 кр./м), средней (100...200 кр./м) и повышенной (менее 600 кр./м).

По виду обработки (отделки) пряжа бывает суровая, крашеная, отбеленная, меланжевая (состоящая из волокон, окрашенных в разные цвета), мерсеризованная (обработанная раствором едкого натра); комплексные нити могут быть крашеные, неокрашенные, блестящие, матированные; мононити – суровые, крашеные, стабилизированные.

По способу получения пряжа подразделяется в зависимости от систем прядения на кардную, гребенную, аппаратную, кольцевого и пневмомеханического прядения.

Хлопчатобумажная пряжа бывает кардная, гребенная, аппаратная, пневмомеханическая. Шерстяная пряжа бывает двух видов – гребенная и аппаратная.

Пряжа и нити различаются линейной плотностью, внешним видом и показателями качества. Для придания пряже и нитям свойств растяжимости и извитости разработаны способы изменения структуры нитей (волокон). Такие нити называются текстурированными.

Текстурированные нити – такие, у которых по всей их длине структура видоизменена по сравнению с комплексными (она более рыхлая и извитая). Извитость нитям придается путем механической деформации или тепловой обработки структурно неоднородной нити. От характера и степени извитости элементарных нитей зависят основные свойства текстурированных нитей: растяжимость и объемность. В зависимости от степени растяжимости текстурированные нити разделяются на три группы: нерастяжимые, растяжимые и высокорастяжимые. У нерастяжимых и растяжимых текстурированных нитей приращение длины при распрямлении извитков до 100 %, у высокорастяжимых – свыше 100 %. На рис. 10.4 показана классификация текстурированных нитей.

- Текстурированные нити
  - Высокорастяжимые
    - Формирование из полимеров с различными свойствами → Кантрес, бикомпонентные и др.
    - Протягивание через грань (лезвие) → Рилон, аджилон, эвалон и др.
    - Кручение
      - Классическое
      - Вьюрковое
      - Фрикционное
      - → Эластик, хеланка, флуфлон, твасил, стрейч суперлофт и др.
  - Растяжимые
    - Роспуск стабилизированного (теплом) трикотажного полотна → Кринкль, букарони, буклон и др.
    - Прессование в тепловой камере → Гофрон, ожилон, банлон, спунайз, анилон, дедотекс и др.
    - Протягивание через грань с двухкратной тепловой обработкой → Аджилон С (стабилизированный)
    - Кручение с двухкратной тепловой обработкой → Белан, кримплен, мэлан, сааба, астролен и др.
  - Нерастяжимые
    - Действие турбулентных воздушных (паровых) потоков → Аэрон, петельные, таслан, мирлан и др.

Рис. 10.4. Классификация текстурированных нитей

В мировой практике известно свыше 150 наименований текстурированных нитей, причем различные наименования присвоены нитям, полученным одинаковым способом, в том числе и нитям, выпускаемым в бывшем СССР:

– нити аэрон и петельные, получаемые аэродинамическим способом;

– нити бэлан, мерон, мэлан, получаемые кручением с двойной тепловой обработкой;

– нити гофрон и ожилон, получаемые способом прессования;

– нити эластик, получаемые способом кручения;

– нить рилон, получаемая способом протягивания ее по лезвию.

Из перечисленных видов текстурированных нитей в настоящее время широко используются в текстильной промышленности РФ нити эластик.

Исходным сырьем для получения этих нитей являются комплексные капроновые (полиамидные) нити.

Нить эластик – это высокорастяжимая текстурированная капроновая (полиамидная) нить, структура которой получена путем дополнительных обработок для повышения растяжимости. Величина растяжимости этой нити достигает 500 %. Основным признаком, отличающим текстурированную нить эластик от капроновой (исходной), является извитая форма элементарных нитей, определяющая основные свойства: растяжимость и объемность.

Нить эластик получают классическим и непрерывным способами. Классический способ включает в себя такие технологические операции, как кручение, фиксация крутки, раскручивание и трощение двух нитей с разным направлением крутки.

Непрерывный способ содержит следующие технологические операции: кручение, фиксация крутки (термообработка), раскручивание нитей, выполняемые на однопроцессной машине, имеющей механизм ложного кручения.

Текстурированная нить эластик выпускается различной структуры и линейной плотности (толщины):

– трощеная, состоящая из двух нитей с разным направлением (левым и правым) кручения: 3,3×2; 5×2; 6,7×2; 10×2 текс;

– нетрощеная левой крутки (S – левое направление крутки) и правой крутки (Z – правое направление крутки): 1,67; 2,2; 3,3 текс и др.

Текстурированные капроновые нити эластик используются в производстве чулочно-носочных изделий, в первую очередь при изготовлении женских колготок, спортивной одежды и др. изделий.

В последние годы началось использование новых видов химических нитей типа Tactel фирмы «Du Pont». Эта нить является разновидностью известной высокопрочной и качественной полиамидной нити нейлон 6.6.

Тактель – микронить, состоящая из множества сверхтонких (менее 1 децитекса, т. е. тоньше 8 микрон) элементарных волокон.

Тактель-диаболо – семейство нитей с особым профилем сечения элементарных волокон; смеси таких волокон с другими позволяют получить новую интересную игру глянца, а с лайкрой – придать изделиям хорошую облегаемость и удобство в носке.

Фирма «Nylstar» (Италия) выпустила на мировой рынок новую нить Meryl. Это нити из полиамида 6 и 66 (Nylon 6 и 6.6) разнообразного ассортимента: гладкие и текстурированные; крученые и некрученые; блестящие и матированные; сильноматированные (эксклюзивный проект). Их можно использовать как отдельно, так и в сочетании с различного вида натуральной пряжей, искусственными и синтетическими нитями.

Нити Meryl, которые получили признание крупнейших европейских производителей текстиля, применяются для изготовления белья, спортивной и модной одежды, купальников, женских колготок, различных аксессуаров.

Структура нити состоит из микроволокон, диаметр (толщина) которых равен и даже меньше 10 микрон (м) (шерсть – 17 μ, хлопок – 13,5 μ, шелк – 12 μ). Плотность волокна (γ) составляет 1,14 г/см^3, по сравнению с волокнами хлопка, льна, вискозы (γ = 1,5 г/см^3), и полиэфира (γ = 1,38 г/см^3).

Таким образом, нить Meryl тоньше шелка, а полотна из них просто невесомы, обладают высокой адсорбирующей способностью, обеспечивающей необходимый комфорт и баланс между влажностью окружающей среды и тела человека.

Нить Cordura фирмы «Du Pont» – это пневмотекстурированная, высокопрочная нейлоновая нить, которая обеспечивает идеальное сочетание прочности, стиля и стоимости. Ткани из нитей стойки к прокалыванию, разрыву, истиранию, они мягкие и прочные. Нити Cordura имеют толщину от 160 до 2000 ден: 160, 330, 500, 1000 и 1350. Область их применения: одежда детская, рабочая, для активного отдыха и повседневная (160, 330 ден); перчатки, рюкзаки, фугляры (500, 1000, 1300 ден).

Нити хорошо окрашиваются, применяются в ткачестве и трикотажном производстве (на кругловязальных и основовязальных машинах). Они экологически чистые, так как изготавливаются, хранятся, используются и утилизируются без ущерба для окружающей среды.

Сенсил (Sensil) – нить будущего. Эта нить получается из полиамида 66 (Nylon 6.6) формованием из расплава полимера. Характеристики нитей зависят от особенностей технологического процесса синтеза полимера, формования и вытягивания, от свойств исходного полимера и т. п. Используя фильеры с различным профилем отверстий и другие методы модификации, можно варьировать физико-механические, оптические характеристики нитей. Фирма Nilit Co., Ltd (Израиль) выпускает широкий ассортимент нитей Sensil на основе полиамида 66: по линейной плотности 0,5 текс (3 филамента) до 15,6 текс (96...136 филаментов), они используются для производства колготок и других чулочно-носочных изделий, белья и спортивной одежды.

Эластомерные нити – это синтетические моно- или мультифиламентные нити, состоящие из линейных макромолекул, которые на 85 % массы содержат полиуретан с различной жесткостью сегментов в макромолекуле. Эти высокоэластичные нити имеют разрывное удлинение более 200 % (обычно 400...800 %) и после снятия деформационных нагрузок очень быстро возвращаются в свое первоначальное состояние. В мировой практике в последнее время принято такие нити называть эластомерными, их производство составляет около 110 000 тонн в год под различными торговыми марками: Lycra фирмы «Du Pont» (Франция), Dorlastan компании «Bayer AG» (Германия), Mobilon, Spantel (Япония), Spandex (США). В России имеется производство нитей спандекс.

Эластомерные нити (эластановые) изготавливают нематированными или слегка матированными – белыми, блестящими, прозрачными и непрозрачными; они состоят из элементарных волокон (филаментов) круглых, овальных и гантелеобразных поперечных сечений.

Эластомерные нити отличаются от других текстильных нитей высоким удлинением и хорошим упругим восстановлением. Они при горении плавятся, дают едкий запах и оставляют твердый темный остаток. Нити являются нечувствительными к гидролитическому воздействию в течение стирки и остаются безучастными к действию нормальных растворителей при сухой чистке; устойчивы к действию кислорода и озона; более устойчивы к истиранию и старению, чем резиновые нити. Длительное воздействие ультрафиолетового излучения ведет к цветовому изменению нитей и фотохимической деструкции. При температуре более 170 °С наблюдается заметное термическое разрушение нитей, которое проявляется как пожелтение и ухудшение эластических свойств.

Эластомерные нити хорошо окрашиваются различного рода красителями: дисперсными, кислотными, металлокомплексными.

Производители эластомерных нитей предлагают широкий ассортимент своей продукции:

– по способу получения: неоплетенные «голые» эластомерные нити; нити с оболочкой из натуральной пряжи или химических нитей;

– по толщине эластомерной нити и нити, используемой для обкручивания ее;

– по числу элементарных волокон (филаментов) синтетических нитей и др.

Нити с оболочкой из натуральной пряжи или химических нитей могут быть получены:

– обкручиванием неоплетенной эластомерной нити одним слоем (однослойное обкручивание) или двумя слоями (двухслойное обкручивание);

– в процессе кольцевого прядения;

– в процессе аэродинамического воздействия.

Эластомерные нити, благодаря своим специфическим свойствам, широко применяются в производстве текстильных изделий, и в первую очередь для одежды из трикотажа: белье, купальники, спортивная и верхняя одежда, чулочно-носочные изделия.

В последнее время на рынке появились комбинированные пряжа и нити, содержащие волокна полиуретана (от 1 до 9 %) и другие компоненты, в качестве которых используются различные волокна: полиамидные, полиакрилонитрильные, шерстяные. Такая комбинированная пряжа вырабатывается по новой технологии с использованием различных прядильно-крутильных машин. Использование такой технологии позволяет создавать изделия с устойчивыми линейными размерами, расширить ассортимент, повысить конкурентоспособность отечественной продукции при обеспечении более низких цен, по сравнению с импортной.

В текстильной промышленности для производства ткани и трикотажа используется широкий ассортимент фасонной пряжи и нитей.

Фасонная пряжа (нити) – периодически имеет по всей длине какие-либо эффекты – утолщения, петельки и т. д., получаемые в процессе прядения. К фасонной, независимо от способов получения, относится пряжа однониточная и многониточная, отличающаяся какими-нибудь внешними, цветовыми и структурными признаками от обычной, гладкой или одноцветной пряжи.

Фасонная пряжа имеет множество разновидностей, в зависимости от способов получения на различном неспециализированном и специализированном оборудовании. На рис. 10.5 представлена классификация фасонной пряжи.

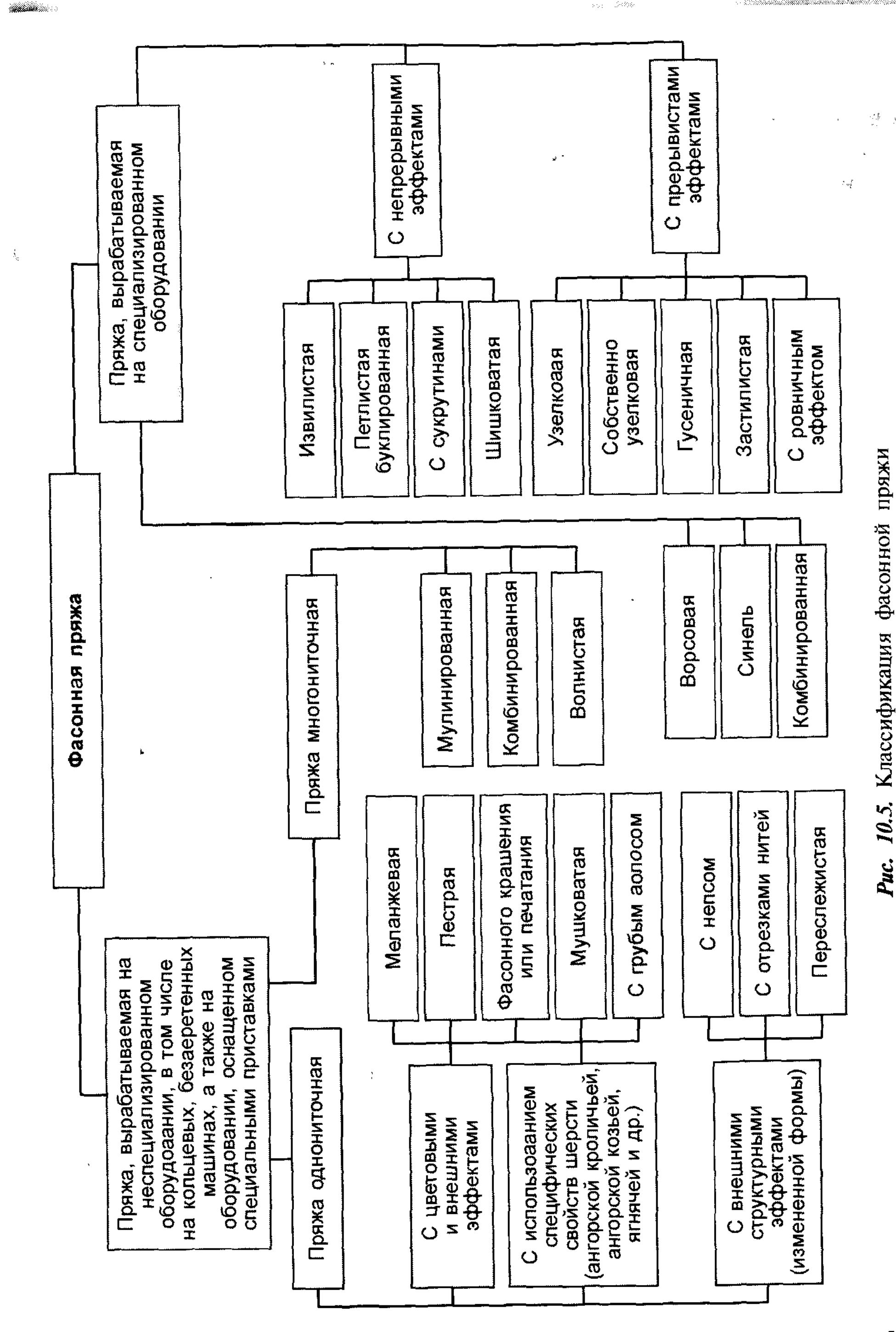


Рис. 10.5. Классификация фасонной пряжи

Кроме перечисленных видов текстильных нитей бывают армированные и комплексные нити; асбестовая пряжа; стеклянные и металлизированные нити.

Армированные нити – имеют сложную структуру, состоящую из осевой нити, обвитой волокнами или другими нитями.

Комплексные нити – такие, структура которых образуется скручиванием нитей разных видов.

Асбестовая пряжа изготавливается из смеси асбеста (хризотилового) и хлопка или химических волокон. Хризотиловый асбест относится к серпентиновой группе асбестов. Асбестовую пряжу можно также вырабатывать из асбеста амфиболовой группы (крокидолита).

Хризотиловый асбест – минерал, обладающий способностью расщепляться на тонкие и гибкие волокна, он обладает слабой кислотностью, высокой гнилостойкостью и стойкостью к щелочам, а также термостойкостью (550...900 °C). Температура плавления асбеста 1500...1550 °C.

Асбестовая смешанная пряжа (одиночная) изготавливается в зависимости от назначения при разном содержании в смеси асбеста и других волокон аппаратным способом прядения. Из нее вырабатываются ткани технического назначения, используемые для изоляционных прокладок, транспортерных полотен, защитной одежды, асботекстолита, а также ленты, шнуры, тесьма и другие изделия. Асбестовая смешанная пряжа выпускается линейной плотностью в пределах 38...840 текс. Нормативные требования к такой пряже весьма разнообразны и зависят от ее состава и назначения.

Стеклянные нити изготавливаются из стекловолокна. Стеклянное волокно (штапельное) получают из струи расплавленного стекла, которую раздувают или разделяют на волокна при соприкосновении ее с вращающимся диском или валиком за счет центробежной силы. В итоге на сетке конвейера образуется толстый рыхлый слой волокон (ковер) или тонкий слой (холст), или очень тонкий слой (вуаль) из перепутанных волокон. Из этих полуфабрикатов изготавливаются пористые и легкие тепло-звукоизоляционные изделия, а также фильтровальные полотна, электроизоляционные изделия и вата. Их используют как армирующий материал для стеклопластиков.

Свойства нитей из стекловолокна зависят от свойств волокон, их взаимного расположения (ориентации), а также от количества и состава связующего. Они обладают негорючестью, стойкостью к коррозии и биологическим воздействиям, высокой прочностью и хорошими изоляционными свойствами.

Ассортимент стеклянных нитей разнообразен. Это первичные нескрученные нити или непрерывное стеклянное волокно, однонаправленные нити, комплексные крученые нити, текстурированные нити и так называемый «ровинг».

Стеклянные однонаправленные нити используются для фильтров, теплоизоляционных материалов, наполнителей пластмасс; комплексные крученые нити – для тканей, лент, электроизоляции проводов, для прошивки теплоизоляционных и других изделий; текстурированные нити – в качестве утка при выработке фильтровальных и декоративных тканей; ровинг – для производства стеклопластиков, холстов и тканей.

При производстве декоративных тканей, трикотажа, швейных ниток используются ***металлизированные*** нити, известные под названием люрекс, метанит, ламе, метлон и др. Такие нити относятся к группе металлических нитей, получаемых разрезанием алюминиевой фольги, дублированной с двух сторон полиэтилентерефталатной пленкой, или разрезанием предварительно металлизированной полимерной пленки, дублированной с такой же неметаллизированной пленкой; выпускаются различного цвета, для чего применяется анодирование алюминиевой фольги или окраска пленки с добавлением красителя в клей.

Известны металлизированные стеклянные нити, которые содержат стеклонить, покрытую парами никеля, железа, молибдена и др. Эти нити используются для изготовления жаростойких материалов.

Металлизированные электропроводные нити также получаются нанесением паров металла. Их используют для изготовления нагревательных элементов, эластичных электродов, фильтров для отвода статического электричества, защитных экранов в виде нитей, жгутов, тканей, нетканых материалов. При напылении слоя металла на пряжу различного волокнистого состава получается металлизированная пряжа.

Несмотря на то, что текстильная промышленность может выпускать широкий ассортимент различных видов пряжи и нитей, в настоящее время остро стоит сырьевая проблема. Недостаток сырья, который испытывают предприятия, сдерживает выпуск текстильных материалов, которые могли бы конкурировать на рынке с импортными.

Строение и свойства текстильных нитей

Строение текстильных нитей в значительной мере определяет их свойства и возможности использования. Обычно структура определяется размерами, формой элементов, из которых состоят текстиль-

ные нити, взаимным расположением элементов и их свойствами. Характеристики взаимного расположения элементов в нити весьма разнообразны: это направления крутки, число волокон (нитей), распределение волокон в сечении, заполненность сечения, ворсистость.

Рассмотрим некоторые из вышеперечисленных характеристик структуры нитей.

Крутка К определяется средним числом кручений (витков) нити на единицу длины нити, равной 1 м. Как сравнительный показатель, крутка пригодна только для нитей одинаковой толщины и плотности. Поэтому в производственных условиях скрученность нити определяют коэффициентом крутки $\alpha = 0{,}01K\sqrt{T}$, , где K — число кручений на одном метре нити; T — линейная плотность нити, текс. Коэффициент крутки для традиционных видов текстильных нитей установлен стандартами.

Направление наружных витков волокон или нитей принято обозначать буквами Z и S. При крутке Z витки идут снизу слева вверх направо, при крутке S витки идут снизу справа вверх налево. Для нитей со сложной круткой (скрученной в несколько приемов) направление крутки показывают последовательно для всех процессов скручивания, начиная с первой крутки. Отсутствие крутки (нулевая крутка) принято обозначать КО.

Крутка нитей оказывает существенное влияние на свойства нитей. С увеличением степени скрученности уплотняются волокна в нити, следствием чего является уменьшение ее диаметра. Разрывная нагрузка нитей (прочность) увеличивается с повышением крутки, достигая максимума, а затем уменьшается. Направление крутки влияет на внешний вид и свойства ткани и трикотажа. Известно, что в тканях с одинаковым направлением крутки нити, основы и утка́ рисунок переплетения оказывается более рельефным, чем при использовании нитей с круткой разных направлений. Применение нитей с разносторонней круткой в основе и утке́ облегчает начесывание и свойлачивание ткани.

Использование нитей с разным направлением крутки при вязании трикотажа платированного переплетения позволяет получать равновесную петельную структуру. Такой же результат имеет место, когда при вязании на чулочных автоматах женских колготок текстурированные полиамидные нити эластик левой и правой круток заправляются последовательно в вязальные системы.

Пряжа, изготовленная для трикотажного производства, имеет меньшую крутку, чем пряжа для ткачества.

Распределение волокон в сечениях нити и заполненность сечения оценивается различными методами на основе анализа поперечного среза пряжи и нити:

– полнота сечения вычисляется по отношению площади фактической нити к площади круга, образованного описанной вокруг этого сечения окружностью;

– заполненность сечения, определяемая методом минимального эллипса, применяется для нитей, сечение которых существенно отличается от круга.

Нити состоят из волокон, распределенных более или менее равномерно по их длине. Характерной особенностью пряжи является наличие кончиков волокон на ее поверхности, которые образуют ворс, или ворсистость пряжи, которая зависит от способа прядения (кольцевой или пневмомеханический), степени распределенности и параллелизации волокон, крутки, линейной плотности пряжи, вида волокон и других факторов.

Ворсистость пряжи является одной из основных характеристик структуры. В зависимости от назначения пряжи роль ее меняется. Например, для швейных ниток, тканей, трикотажа с выраженной структурой необходима минимальная ворсистость пряжи или полное ее отсутствие. Наоборот, для материалов, подвергающихся валке, ворсованию, необходима высокая ворсистость пряжи, чтобы на поверхности полотен образовался хороший ворс.

Знание характера образования ворсистости пряжи, ее зависимость от различных факторов, связанных с формированием пряжи, со строением и свойствами элементов, составляющих пряжу, дает возможность управлять этим процессом и производить пряжу с определенными показателями ворсистости.

Синтетические комплексные нити, состоящие из элементарных волокон неограниченной длины, не имеют на поверхности кончиков волокон и поэтому их поверхность гладкая. Необходимую извитость таким нитям придают дополнительной обработкой, называемой текстурированием.

Толщина текстильных нитей характеризуется линейной плотностью, т. е. массой в граммах нити длиной в один километр. За единицу измерения линейной плотности T принят в отечественной практике — текс, в зарубежной практике — децитекс (10 текс) или ден (9,1 текс). От толщины пряжи и нитей зависит толщина и материалоемкость получаемых из них изделий.

Прочность нити и ее растяжимость является важнейшим показателем качества и оценивается величинами разрывной нагрузки и удлинения

44 — 6928

нити при разрыве. Разрывная нагрузка P – максимальное усилие, которое выдерживает нить при растяжении до разрыва, и выражается в ньютонах (Н), сантиньютонах (сН) или миллиньютонах (мН). Разрывное удлинение L – приращение длины растягиваемой нити к моменту ее разрыва, которое выражается в процентах к зажимной длине нити.

Для оценки и сравнения показателей прочности и удлинения нитей, различных по составу и линейной плотности, используется показатель удельной разрывной нагрузки $P_о$:

$$P_о = P_ф/T_ф,$$

где $P_ф$ – фактическая разрывная нагрузка нити, сН или мН; $T_ф$ – фактическая линейная плотность, текс.

Способность текстильных волокон и нитей поглощать (сорбировать) водяные пары и воду и отдавать их в окружающую среду (десорбировать) характеризует их гигроскопические свойства. В текстильном материаловедении известно, что наиболее гигроскопичны волокна шерсти, шелка, льна, хлопка, а значит, и пряжа из них, а такие как стеклянные, поливинилхлоридные, полипропиленовые волокна практически не гигроскопичны. На влажность волокон и нитей оказывает существенное влияние влажность и температура окружающей среды (воздуха). Влажность определяет и массу нитей и материалов, что важно при определении материалоемкости (массы) текстильных изделий и учете продукции.

Фактическая влажность $W_ф$ – это влажность, которую имеет текстильный материал в момент измерения массы, $m_о$. За нормальную влажность $W_к$ принимают ту, которую приобретают текстильные материалы (в первую очередь нити) после нахождения в нормальных атмосферных условиях ($W_к = 65 \pm 2$ %, $t = 20 \pm 2$ °С).

Для традиционных видов текстильных нитей стандартами устанавливается величина нормальной (нормированной) влажности.

Ассортимент текстильных изделий. Новые изделия потребительского спроса

К текстильным изделиям относятся такие, структура которых образована различными способами производства из волокон, пряжи и нитей. Это ткани, трикотаж, нетканые материалы, нитки, канаты, веревки, галантерейные и валяльно-войлочные изделия и др.

Текстильные изделия, прежде чем они используются потребителем, проходят специальные обработки, после чего они называются готовыми

изделиями. Например, из ткани шьют одежду, из трикотажных полотен – верхние изделия, бельевые и т. д.

Ткань (лат. *textum*) – текстильный материал, структура которого образована путем переплетения двух взаимоперпендикулярных систем параллельно расположенных нитей – продольных, называемых основой, и поперечных, называемых утко́м.

Ассортимент тканей разнообразен, он характеризуется различными признаками:

– по виду переплетения нитей в структуре;
– по виду текстильных нитей, из которых ткань образуется на ткацких станках;
– по назначению;
– по способу выработки;
– по способу отделки и др.

Переплетения нитей в ткани характеризует порядок взаимного перекрытия продольными нитями основы поперечных нитей утка́, что оказывает влияние не только на внешний вид, но и на свойства тканей.

Виды тканых переплетений можно объединить в пять групп: простые (главные), производные, комбинированные, крупноузорчатые (жаккардовые) и сложные.

Простые (главные) переплетения – полотняное, саржевое, атласное (сатиновое). Полотняное переплетение (рис. 10.6, *а*) наиболее простое в получении, создает одинаковые лицевую и изнаночную стороны и высокую прочность ткани. Саржевое переплетение (рис. 10.6, *б*, *в*) создает на поверхности ткани характерные узкие полосы – диагонали под углом 45° к кромке ткани. Атласное (сатиновое) переплетение (рис. 10,6, *г*) характеризуется преобладанием на лицевой стороне ткани одной системы нитей (основы для атласа и утка для сатина), а на изнанке – другой системы.

Производные переплетения образуются на основе многочисленных видоизменений простых переплетений, в том числе рогожка (рис. 10.6, *д*), ломаная саржа, усиленный сатин (молескин) и др.

Комбинированные переплетения получают комбинацией простых переплетений и применяют для изменения поверхности ткани простейшими мелкими узорами или для получения шероховатой поверхности, например креповое переплетение (рис. 10.6, *е*).

Крупноузорчатые (жаккардовые) переплетения применяются для получения крупных узоров на мебельно-декоративных тканях, скатертях и др.

Сложные переплетения используют для получения многослойных, ворсовых, ажурных, двухлицевых и других тканей.

а б в

г д е

Рис. 10.6. Виды переплетений в ткани

Наиболее широко применяются простые и производные переплетения. Производные и комбинированные переплетения могут быть объединены в группу мелкоузорчатых, в отличие от крупноузорчатых.

По виду текстильных нитей, которые перерабатываются на ткацких станках, ткани бывают хлопчатобумажные, льняные, шерстяные, шелковые, пенько-джутовые, из химических нитей и др.

По назначению — платьевые, бельевые, костюмные, пальтовые, подкладочные, мебельно-декоративные, специальные, технические и др.

По способу выработки — пестротканые, ворсовые, сатиновые и др.

По способу отделки — гладкокрашеные, печатные, мягкой и жесткой отделки, ворсовые и др.

Хлопчатобумажные ткани составляют бóльшую часть ассортимента однородных тканей. Однако в настоящее время все большее распространение получают ткани из смешанной пряжи, содержащей волокна хлопка и вискозных, полинозных, лавсановых, нитроновых волокон.

Льняные ткани выпускаются чистольняными, полульняными, из льняной пряжи в сочетании с хлопчатобумажной пряжей, химическими нитями и из смешанной пряжи из льняных и химических волокон.

Шерстяные ткани выпускаются из чистошерстяной и полушерстяной (смешанной) пряжи, содержащей не менее 20 % шерсти.

Шелковые ткани выпускаются не только из натурального шелка, но и из химических нитей.

Пенько-джутовые полотна изготавливаются из пряжи, полученной из волокон пеньки, джута, кенафа, кендыря. Из указанной пряжи в основном вырабатываются такие изделия как канаты, шнуры, шпагат, веревки, мешки и упаковочные ткани.

Проблема создания новых видов тканей с хорошими гигиеническими свойствами в настоящее время стоит в России довольно остро. Одним из основных путей решения этой проблемы является создание и использование льняной и льносодержащей пряжи.

В плане выполнения научно-технической подпрограммы «Новые материалы» проведены работы, направленные на решение этой задачи. Так, в МГТУ им. А. Н. Косыгина разработан ассортимент высококачественных тканей с использованием котонизированного льна в качестве утка на современном оборудовании, тем самым научно обоснована возможность переработки пряжи из котонизированного льна.

В СПГУТД совместно с ОАО «Концерн «Квартон» (Санкт-Петербург) разработаны новые структуры многослойных тканей обувного назначения из льносодержащей пряжи с использованием короткого льна.

В ИГХТУ создана коллекция тканей детского, бельевого и костюмного ассортимента с новыми видами отделок на основе разработанной серии препаратов.

В результате, созданные новые ткани характеризуются улучшенными гигиеническими свойствами и получены на основе высокоэффективных технологий, позволяющих расширить применение отечественного льна и снизить трудовые затраты (порядка 30 %) за счет замены хлопка.

Трикотаж (фр. *tricotage*) — это текстильный материал, структура которого состоит из петель пространственной формы и замкнутого контура, образованных из одной нити или системы нитей путем изгибания.

В зависимости от способов вязания различают трикотаж кулирный и основовязаный.

В ***кулирном*** трикотаже (рис. 10.7) петли расположены в горизонтальном ряду, образуются последовательно из одной нити или при определенном чередовании нескольких нитей. Кулирный трикотаж называют поперечновязаным.

В ***основовязаном*** трикотаже (рис. 10.8) петли, расположенные в горизонтальном ряду, образуются одновременно многими нитями одной или несколькими системами нитей (основами), причем из каждой нити ос-

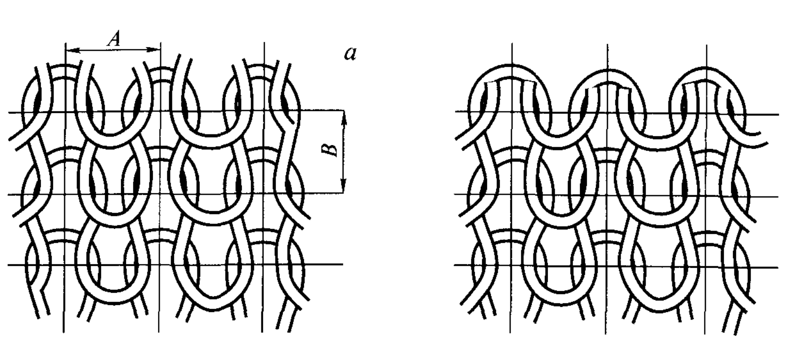


Рис. 10.7. Схема кулирного трикотажа:
а — лицевая сторона; *б* — изнаночная сторона

новы формируется по одной или по две петли. Основовязаный трикотаж еще называют продольновязаным.

Различают трикотаж одинарных и двойных переплетений.

Трикотаж ***одинарных*** переплетений вырабатывают на вязальных машинах с одной игольницей. Трикотаж ***двойных*** переплетений — на машинах с двумя игольницами.

Трикотаж отличается большим многообразием переплетений, в результате чего можно получить трикотаж с различными свойствами, узорными и структурными эффектами.

Согласно классификации, различают трикотаж трех классов: главных, производных и рисунчатых переплетений.

К классу ***главных*** относятся простейшие переплетения, структура которых состоит из одинаковых по строению и форме петель. К ним относятся следующие кулирные переплетения:

— одинарные — гладь и изнаночная гладь;

— двойные — ластик и изнаночный ластик.

К классу ***производных*** относятся переплетения, структура которых состоит из сочетания нескольких одинаковых главных переплетений, причем обязательно между петельными столбиками одного размещаются петельные столбики другого или нескольких таких же переплетений. К ним относятся следующие кулирные переплетения:

— одинарные — производная гладь;

— двойные — производный ластик или двуластик.

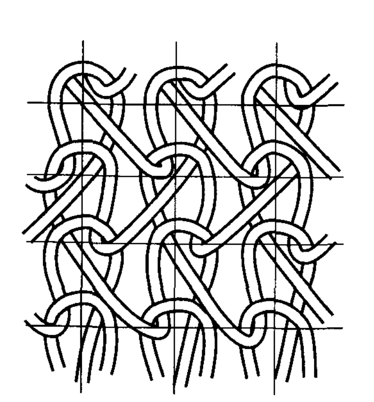


Рис. 10.8. Схема основовязаного трикотажа

К классу ***рисунчатых*** относятся переплетения, образованные на базе главных или производных переплетений путем введения в них дополнительных элементов (набросков, протяжек) или нитей, или путем изменения процессов выработки с целью получения трикотажа с новыми свойствами.

Трикотаж, структура которого сочетает признаки различных главных, производных и рисунчатых переплетений, называется ***комбинированным***.

В последнее время получает распространение двухслойный и многослойный трикотаж, который вырабатывается на вязальных машинах с двумя или несколькими игольницами из двух или нескольких систем нитей.

Трикотажная промышленность выпускает различными способами вязаные трикотажные полотна и изделия как бытового, так и специального назначения.

Трикотажные полотна бытового назначения используются для изготовления бельевых и верхних изделий, перчаток и других изделий кроеным способом.

Трикотажные изделия бытового назначения подразделяются на пять классов:

1 — верхние изделия; 2 — бельевые изделия; 3 — чулочно-носочные изделия; 4 — перчатки и варежки; 5 — головные уборы, платки, шарфы.

В настоящее время повышенным спросом у населения пользуется одежда из трикотажа. Высокая степень автоматизации процессов вязания, широкие технологические и рисунчатые возможности оборудования, разработанный ассортимент трикотажной пряжи и химических нитей позволяют выпускать изделия высокого качества и художественного оформления. Однако меняющаяся мода, дизайн и новые текстильные нити требуют проведения постоянных исследований для создания конкурентоспособных трикотажных изделий.

В плане выполнения научно-технической подпрограммы «Новые материалы» в 2001—2002 гг. в СПГУТД созданы новые трикотажные изделия (рис. 10.9). Это отдельные фрагменты 3-х коллекций изделий для молодежи, изготовленные из различных видов пряжи отечественного производства (смешанной, комбинированной и высокообъемной). Платья и костюмы дополняются аксессуарами (шляпками, шарфами, перчатками, сумками, зонтиком), роль которых в настоящее время чрезвычайно важна, с их помощью ведущие дизайнеры мира отражают модные тенденции. Новизна изделий подтверждена свидетельствами на промышленные образцы РФ.

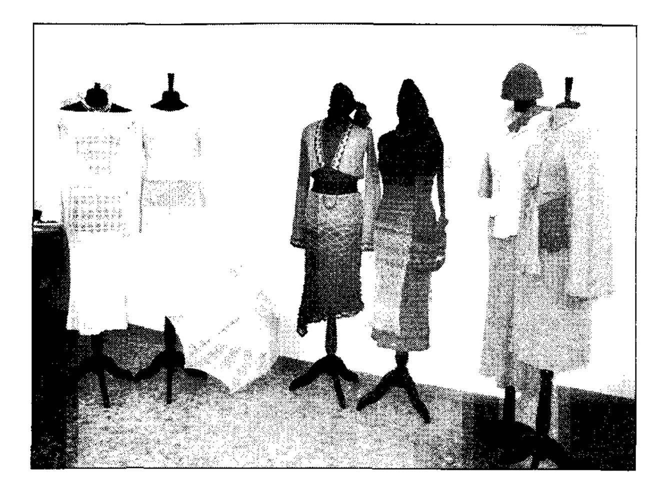


Рис. 10.9. Новые трикотажные изделия для молодежи

Особую актуальность приобретает создание новых структур трикотажа из льносодержащей пряжи с применением новых химических волокон, в частности полипропиленовых. Из такой пряжи, разработанной в АООТ «ЦНИИШВ» (г. Тверь), созданы опытные образцы трикотажа комбинированных переплетений (рис. 10.10; 10.11), структура которых содержит различные элементы, создающие на поверхности рельефные узоры, ажурные отверстия, сочетание участков из лицевых и изнаночных петель и т. д. Образцы связаны на современной двухфонтурной плосковязальной машине CMS 320.6 фирмы «Stoll» (ФРГ) с электронным управлением рабочим процессом и компьютерным программированием. Тем самым подтверждена вязальная способность новой льносодержащей пряжи.

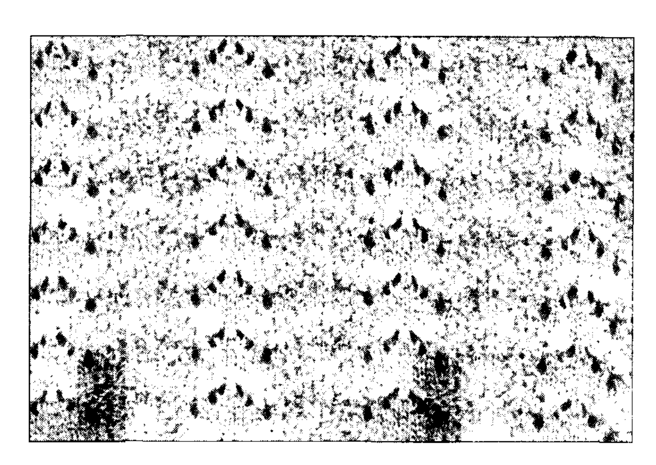


Рис. 10.10. Трикотаж комбинированного переплетения с рельефным эффектом

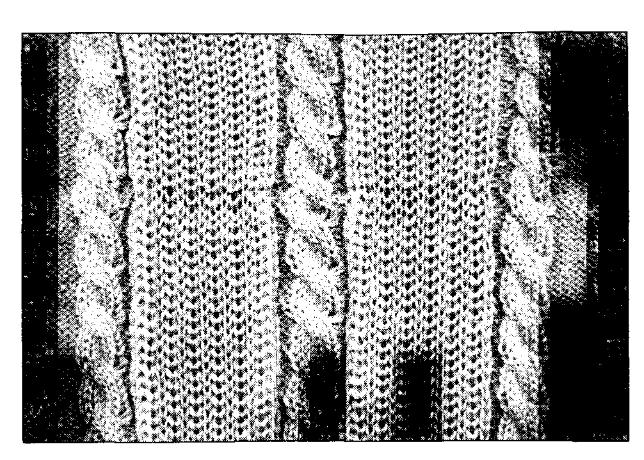


Рис. 10.11. Трикотаж комбинированного переплетения с эффектом «косичка»

Экспонаты награждены Почетной грамотой Минпрома РФ за эффективный вклад в выполнение Федеральной целевой программы «Лен – в товары России» и Дипломом Администрации Вологодской области за научный вклад в решение проблем льняного комплекса России.

Исследованиями доказано, что льносодержащая пряжа с содержанием в различном сочетании льна и других текстильных волокон отвечает требованиям, предъявляемым к трикотажной пряже, и с успехом может перерабатываться на современном вязальном оборудовании для создания не только верхних трикотажных изделий, но и широкого ассортимента носков. Работы в этом направлении выполняются в СПГУТД и в КГТУ (г. Кострома).

Нетканые полотна (материалы) – текстильный материал, получаемый скреплением различными способами слоев волокон – холстов или параллельно расположенных нитей.

Ассортимент нетканых полотен и изделий как бытового, так и технического назначения получил широкое применение. Это прокладочные материалы для швейной промышленности, утеплители для одежды, мебельно-декоративные полотна, прокладки, памперсы, ватин и др.

К полотнам технического назначения относятся полотна для клеенки, тарные, обувные, фильтровальные, обтирочные материалы для автомобильной промышленности, тепловозов, самолетов, геополотна и др.

Нетканые материалы и полотна вырабатываются вязально-прошивным и иглопробивным способами. Вязально-прошивным способом можно

получить полотна: холстопрошивные, нитепрошивные, тканепрошивные, в основном используемые для изделий бытового назначения.

Иглопробивным способом можно получить нетканые материалы, в основном технического назначения: изоляционные, напольные покрытия (нижний слой), звукоизоляционный и др.

Кроме этих способов, нетканые материалы получают по физико-химической технологии. Этот способ в настоящее время получил широкое распространение, так как позволяет применять дешевое сырье за счет использования связующих, скрепляющих волокна веществ.

Широко используются также бумагоделательный способ формирования полотна за счет введения суспензий, которые соединяют волокна холста полотна.

Особое место в ассортименте нетканых полотен занимают флокированные полотна, изготовленные по тафтинговой технологии, при которой грунтовый материал прошивается нитями, образующими на поверхности разрезной или петельный ворс. Ворс укрепляется в грунтовом материале проклеиванием связующими с изнаночной стороны. Одним из способов получения полотен является электрофлокирование, когда ворсовый покров, закрепленный в грунтовом материале (например, клее), вводится в электрическое поле высокого напряжения и образует ворсовый покров определенной длины и заданного рисунка, как это видно на рис. 10.12. Разнообразен ассортимент такого рода изделий: коврики и подставки для телефонов, ваз, компьютерной «мыши», рамки для фотографий, а также различные отделочные плитки, ворсовые

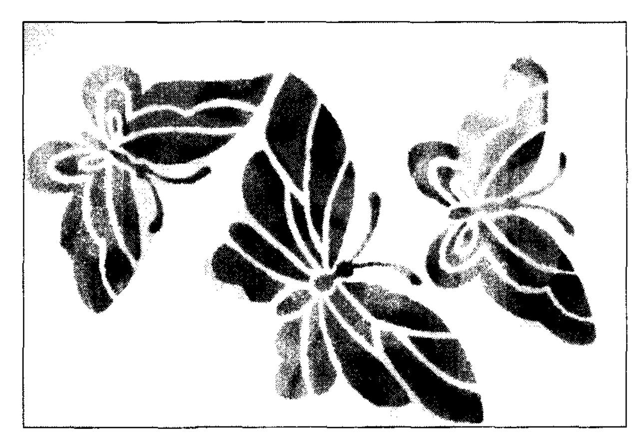


Рис. 10.12. Образец флокированного материала с цветным эффектом

рисунки на куртках, футболках, декоративных подушках и т. д. Изделия с многоцветными ворсовыми узорами получаются по технологии электрофлокирования с использованием сепарации ворса в неоднородном электрическом поле. На данный способ получен патент РФ № 2172367. По этой же технологии можно получать многоцветный ворсовый узор на объемных изделиях: бутылках, вазах, цветочных горшках и др.

Швейные нитки являются текстильным материалом для соединения отдельных деталей одежды и обуви. Однако они могут служить и в качестве отделочного материала, образовывая отделочные строчки на деталях изделий.

Швейные нитки традиционно различаются по сырьевому составу: хлопчатобумажные, шелковые, льняные, синтетические (капроновые, лавсановые и др.).

Хлопчатобумажные швейные нитки вырабатываются из высококачественной гребенной пряжи 3, 6, 9 и 12 сложений. По толщине нитки различаются по номерам: 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100 и 120. Нитки вырабатываются суровыми, матовыми и глянцевыми; по окраске нитки могут быть белыми, черными и цветными.

Шелковые нитки вырабатываются из шелка-сырца, который сначала скручивают в несколько нитей, а затем при второй крутке соединяют не менее чем в три нити с направлением крутки в сторону, противоположную первой крутке. После крутки шелк отваривают и окрашивают. Шелковые нитки характеризуются гладкостью, упругостью, сочностью окраски, высокой прочностью на разрыв. По толщине шелковые нитки разделяются на тонкие (номер 65), средние (номер 33) и пониженного номера (18 и 13). В настоящее время шелковые нитки заменены синтетическими.

Синтетические нитки (капроновые, полиэфирные) отличаются повышенной прочностью на разрыв и стойкостью к истиранию, хорошей эластичностью, сходной с эластичностью шелковых ниток. Недостатком их является невысокая термостойкость, поэтому их применение ограничено в связи с высокими скоростями современных швейных машин.

По современной терминологии все швейные нитки условно подразделяются на три группы: армированные, из комплексных нитей, штапельные.

В настоящее время доля производства ***армированных*** швейных ниток достигает 50 % в общем объеме производимых ниток. Среди многообразного ассортимента армированных ниток с различными видами отделок особое место занимают нитки из полиэфирных комплексных нитей с оплеткой из штапельного полиэфира, благодаря высоким физико-ме-

ханическим свойствам. В мировой практике они получили условное название «poly/poly», а в России – «ЛЛ».

Швейные армированные нитки с хлопчатобумажной оплеткой (ЛХ) по прочностным показателям не уступают швейным ниткам ЛЛ.

Армированные нитки низких номеров 100ЛЛ (ЛХ), 150ЛЛ (ЛХ), 200ЛЛ (ЛХ) применяются для образования прочных ниточных швов для тяжелых тканей, обуви, ремней безопасности и т. д.

Швейные нитки средних номеров (35ЛЛ, 45ЛЛ) предназначены для всех видов строчек в изделиях верхней одежды и конфекциона, не уступают по своим физико-механическим показателям импортным швейным ниткам, а такие показатели, как удельная разрывная нагрузка, даже выше, чем у импортных аналогов.

Швейные нитки из ***комплексных нитей***, в частности из 100 % полиэфирных, обеспечивают получение качественной строчки. Их основным достоинством является высокая прочность (42...55 гс/текс), умеренная растяжимость (16...26 %), шелковистый блеск, устойчивое стежкообразование. Эти нитки универсальны для изделий из кожи, диапазон их толщины от 30 до 760 текс.

Для новых материалов, применяемых для изготовления специальной одежды и обуви и обладающих специальными свойствами, необходимо наличие швейных ниток, способных произвести не только стачивание, но и выдерживать воздействие вредных факторов на швы в процессе эксплуатации изделия.

Ассортимент новых сверхвысокопрочных высокомодульных теплостойких ниток из полиамидных нитей СВМ разработан в НИИ ниток «Петронить» (г. Санкт-Петербург). Серьезным фактором, сдерживающим массовое применение ниток из нитей СВМ, армос и русар, является их высокая стоимость, поэтому подобными нитками прошивают лишь уникальные защитные костюмы из дорогостоящих материалов.

С целью снижения стоимости теплостойких ниток создан ассортимент компонентных СВМ – полиэфирных ниток, которые обладают высокими эксплуатационными и защитными свойствами, стоимость их ниже почти в два раза, чем ниток из 100 % СВМ нитей.

Применяется заключительная отделка ниток, позволяющая уменьшить разрушающее воздействие на шов как механических, так и физико-химических факторов.

Существуют три основных вида заключительной отделки: проклеивание ниток, нанесение несмываемой аппретной отделки, нанесение защитной глянцевой отделки. Специальной заключительной отделке может

быть подвергнут практически весь ассортимент швейных ниток, независимо от сырьевого состава, и этот процесс осуществляется на дополнительном технологическом переходе перед намоткой ниток на окончательную паковку. Безусловно, стоимость таких ниток в 1,5–2 раза выше.

Одним из специфических видов ниток являются вышивальные нитки – ***мулине***. Вышивание является традиционным рукоделием России. Ассортимент вышивальных ниток разнообразен. Они изготавливаются из хлопчатобумажной пряжи и вискозных нитей. Суровая хлопчатобумажная пряжа подвергается мерсеризации, что придает ей блеск и мягкость, разнообразна и цветовая гамма ниток.

В настоящее время для вышивки используются разнообразные вышивальные автоматы и обычные бытовые швейные машины. Поэтому большое значение уделяется качеству ниток для машинного вязания.

Оценка конкурентоспособности текстильных изделий потребительского спроса

Одной из важнейших и наиболее актуальных в настоящее время проблем является создание высококачественной одежды. Качество продукции определяется совокупностью свойств, определяющих степень ее пригодности для использования по назначению.

Оценка уровня качества текстильных материалов, в частности тканей, трикотажных и нетканых изделий бытового назначения, осуществляется по следующим показателям: назначению, эксплуатационным, гигиеническим и эстетическим.

Показатели назначения включают: сырьевой состав (вид и удельное содержание волокон в пряже); линейную плотность пряжи и нитей; поверхностную плотность, характеризующую материалоемкость изделия; линейные размеры, характеризующие внешний вид изделия; плотностные характеристики для ткани и трикотажа; толщину и высоту ворса для нетканых материалов и др.

Эксплуатационные показатели характеризуют свойства надежности и долговечности изделий в конкретных условиях эксплуатации. Номенклатура эксплуатационных показателей следующая: разрывная нагрузка, характеризующая прочность материала и изделия из него; стабильность размеров, определяемая величиной усадки в процессе эксплуатации; устойчивость к истиранию и свойлачиваемости, образованию пиллинга и затяжек; растяжимость для трикотажных изделий; устойчивость к свету, стирке, глажению, химчистке и др.

Гигиенические показатели учитывают комплекс свойств, благодаря которым текстильные изделия создают комфортные условия для человека в процессе эксплуатации. Они характеризуют сорбционные свойства изделия, т. е. способность поглощать и отдавать водяные пары и воду. Кроме гигроскопичности, гигиеническими показателями являются: воздухопроницаемость, суммарное тепловое сопротивление, удельное электрическое сопротивление и наличие веществ, отрицательно влияющих на организм человека и др.

Эстетические показатели включают оценку художественно-колористического оформления (соответствие рисунка, переплетения, цвета, цветового сочетания назначению материала и направлению моды), качества отделки (фурнитура, отделочные материалы), белизны, модели, конструкции, силуэта и качества пошива одежды и др.

В номенклатуру показателей качества для нетканых материалов включаются показатели безопасности: огнестойкость и безвредность химического состава материала.

Все показатели качества текстильных материалов подразделяются на обязательные для всех видов и специализированные, применяемые для некоторых видов изделий, в зависимости от назначения, способов отделки, вида сырья и т. д.

Для определения пригодности того или иного текстильного изделия по назначению используются стандартные методы измерения показателей качества. Но полученные при этом количественные характеристики показателей качества не дают наглядного представления о качестве изделия в целом. Поэтому объективную характеристику может дать только комплексная оценка свойств, с учетом всей совокупности показателей качества. Задача комплексной оценки изделия сводится к сравнению фактических показателей качества этого изделия с эталонными. Существуют различные методы сравнения параметров, основанные на нахождении безразмерных показателей комплексной оценки в виде рангов, баллов, показателей желательности. Наиболее простым является метод сравнения с использованием рангов.

Однако только высокие показатели качества не могут полностью характеризовать конкурентоспособность продукции. В качестве исходной базы целесообразно применение показателей лучшего образца (эталона) конкурента на определенном (отечественном или зарубежном) рынке в данный, текущий момент; глубокие маркетинговые исследования для выявления перспективных технологических и технических разработок, определяющих принципиальную новизну продукции. Разработку перечисленных актуальных вопросов проводят ученые СПГУТД под научным руководством проф. Ф. Ф. Бездудного.

Особое внимание уделяется методологии оценки эффективности и конкурентоспособности новых изделий текстильной промышленности. Проведенные предварительные расчеты по предлагаемой методологии показали высокую эффективность и конкурентоспособность целого ряда новых отраслевых изделий, произведенных на базе высоких технологий, в частности изготовление электрофлокированных нетканых материалов с бесшаблонным нанесением ворса, производство меховых изделий с бесшовным соединением подкладки, изготовление тканых пакетов, получение пряжи из хлопка в смеси с коротким, котонизированным льноволокном, создание новых коллекций трикотажной молодежной одежды.

Методология одобрена ГУП ЦНИИЛКА, головной организацией Минпромнауки РФ по отраслевым проблемам.

Основными критериями, определяющими конкурентоспособность продукции вообще, и текстильных изделий в частности, является технический уровень продукции, уровень качества изготовленных изделий в соответствии с требованиями стандартов (отечественных и международных) и уровень качества продукции при эксплуатации или потреблении. Особое внимание уделяется и экономическим показателям, таким, как себестоимость изделия, цена на рынке и уровень насыщения рынка данной продукцией. Поэтому конкурентоспособность объекта K устанавливается путем сопоставления показателей анализируемого и базового (эталонного) объектов и определяется техническими, экономическими и нормативными показателями. В первую очередь, определяется нормативный показатель, который характеризует новизну оцениваемого объекта в виде товарного знака (логотипа) или патента. В этом случае, когда новизна объекта (изделия) очевидна, нормативный показатель равен единице; если новизна не подтверждена, то он равен нулю и объект не может быть признан конкурентоспособным даже при высоких технических и достаточно приемлемых экономических показателях.

Для оценки уровня конкурентоспособности текстильной продукции предлагается формула:

$$K = J_{н} \cdot J_{т}/J_{э},$$

где $J_{т}$ – групповой индекс по техническим показателям; $J_{э}$ – групповой индекс по экономическим показателям; $J_{н}$ – групповой индекс по нормативным показателям.

Оценка уровня конкурентоспособности не только отдельного нового изделия, но и предприятия, выпускающего данную продукцию, является важнейшей предпосылкой в создании системы управления производством и реализацией товаров в условиях рыночной экономики.

10.3. НОВЫЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Текстильная и легкая промышленность, наряду с изделиями бытового назначения (одежда, головные уборы, белье различного применения, обувь, галантерея и т. д.), создает и производит новые виды продукции практически для всех обрабатывающих отраслей и других секторов экономики и культуры.

Сейчас отрасль производит продукцию производственно-технического и специального назначения для горной, металлургической, нефтехимической, резинотехнической, электро- и радиотехнической, оборонной, химической, станкостроительной, полиграфической, пищевой промышленностей; авиационной и космической техники; водного, железнодорожного и автомобильного транспорта; строительства; здравоохранения; сельского хозяйства; рыболовства; теплоэнергетики и др.

Удельный вес продукции производственно-технического назначения в текстильной промышленности составляет не менее половины ее валового выпуска, а в легкой — более одной трети. По имеющимся расчетам и при современном состоянии экономики спрос на продукцию отрасли указанной номенклатуры достигает 400 млрд рублей (13 млрд долларов США). Очевидно, по мере создания новых текстильных изделий производственно-технического и специального назначения спрос на них будет увеличиваться. Объем выпуска этих изделий будет возрастать и по мере роста экономики страны.

В настоящее время отраслевые научно-исследовательские институты и вузы обладают сотнями патентов на новую текстильную продукцию для техники, но, к сожалению, потребляющие ее отрасли не обладают достаточными средствами на инновационную деятельность, поэтому многие российские изобретения реализуются за рубежом, а в Россию уже поступают готовые изделия.

Вместе с тем, научная мысль в области исследования проблем текстильной и легкой промышленности в России не стоит на месте.

Кратко можно указать на основные направления научных исследований в изучаемой области:

— новые текстильные, трикотажные, швейные изделия и обувь в медицинских целях;

— создание новых технологий переработки льна и изготовления из этого сырья, являющегося по существу национальным, текстильной продукции, обладающей целым комплексом преимуществ перед другими волокнами;

— разработка с помощью текстильных материалов средств жизнеобеспечения и поддержания экологического равновесия на планете;

— создание спецодежды для работающих в производствах с вредными условиями труда;

— проектирование пакетных (многослойных) тканей для различных специальных целей;

— создание нового поколения химических волокон, отличающихся экологичностью и более высокими потребительскими и физико-механическими показателями, по сравнению с натуральными волокнами;

— в целях глубокой переработки текстильного сырья, изготовление из отходов производства разнообразных строительных конструкций, нетканых материалов для укрепления дорожных покрытий, берегов рек, размывов и возникающих оврагов;

— изучение возможности переработки волокнистых растительных полимеров в целлюлозу с последующим изготовлением из неё волокна, бумаги и др.;

— создание и производство новых текстильных материалов для оборонной техники и личного состава силовых структур.

Кроме перечисленных, можно назвать и целый ряд других направлений исследований в этой области, полезных и эффективных для экономики страны.

Кратко остановимся на некоторых наиболее значимых научных результатах, полученных российскими учеными по созданию новых текстильных материалов производственно-технического и специального назначения.

О новых изделиях из льна в производственно-технических и медицинских целях

Следует отметить, что впервые в истории прикладной науки о текстиле Центральным научно-исследовательским институтом комплексной автоматизации легкой промышленности (В. В. Живетин и др.) сде-

45 — 6928

лано открытие А-215 (11.09.01) о новых, неизвестных до этого медико-гигиенических свойствах льна, позволяющих значительно снизить риск онкологических заболеваний, болезней сердечно-сосудистой системы и целого ряда других заболеваний.

Учеными ЦНИИЛКА (В.В.Живетиным, А.В.Артемовым, О.М.Ольшанской) было экспериментально установлено, что в льняных тканях, по сравнению с тканями из других волокнистых материалов (хлопок, вискоза, капрон, полиэфир и др.), содержится значительно больше микроэлементов, в том числе тяжелых металлов, наличие которых было определено прецизионными исследованиями. На первый взгляд, наличие таких микроэлементов должно оказывать на человеческий организм отрицательное воздействие, однако было показано, что имеющиеся дозы являются лечебными по принципу гомеопатии. Историческим фактом использования грубых льняных тканей в общетерапевтическом лечении является то, что такую одежду западноевропейские врачи рекомендовали носить уже в начале XIX века. В начале XX века мокрой льняной тканью лечили паралич, подагру, мочекаменную болезнь, лихорадку и гипертонию. В 50-х годах прошлого столетия было установлено, что льняная ткань в значительной степени задерживает рост и размножение колоний кожных грибков и имеет более выраженную микробную сорбцию, по сравнению с хлопчатобумажной тканью. В дальнейшем в ходе клинических исследований было определено, что льняные и марлевые изделия и перевязочные материалы обладают повышенным гемостатическим эффектом. Использование льняного белья приводит к ликвидации пролежней и в период лечения устраняет многие кожные заболевания, в том числе аллергического характера.

И ранее было известно, что льняные изделия обеспечивают высокие гигиенические и потребительские свойства: летом холодят, а зимой греют, они обладают хорошей гигроскопичностью и легкой отстирываемостью, низкой электризуемостью без какой-либо обработки, способностью к трению и многократным изгибам, что и обусловливает их долговечность. Наряду с этим, льняная одежда обладает дополнительными специфическими свойствами, такими как совместимость с живыми биологическими объектами, эффективная кинетика выхода лекарственных средств, высокая терморегуляция и фильтрующая способность, хорошая сорбционная способность и способность поглощать свободные радикалы, поглощение мягкого ионизирующего излучения и т.д. Плотные льняные ткани практически отражают весь спектр ультрафиолетового излучения. В помещениях с высокой напряженностью полей статического

электричества льняная одежда создает для человека комфортные условия работы за счет уменьшения воздействия этого поля.

Именно эти положительные свойства льна, а также отсутствие дешевого среднеазиатского хлопка и резкое уменьшение производства химических волокон в России, вызвали повышенное внимание ко льну, технологии его переработки и определению новых направлений использования льняных изделий.

В течение последних лет над этой проблемой, в т.ч. и в рамках межвузовской подпрограммы «Новые материалы», успешно стали работать отраслевые российские вузы: СПГУТД, МГТУ им. А.Н.Косыгина, Костромской государственный технологический университет, ИвГХТУ, ИвГТА, МГУДиТ, а также Институт химии растворов РАН (г. Иваново), НИИ нетканых материалов (г. Серпухов), Военно-медицинская академия, ЦНИИ пленочных материалов и искусственной кожи, ЦНИИ по переработке штапельных волокон и филиал СПГУТД в г. Твери, Институт хирургии им. А.В.Вишневского РАМИ, ЦНИИ кожевенной промышленности, ЦНИХБИ, ВНИИ льна (г. Торжок).

Так, ФГУП ЦНИИЛКА разработал целую гамму текстильных льняных медицинских изделий: гигроскопическую медицинскую вату, современные перевязочные средства, индивидуальные перевязочные пакеты, комплекты медицинского белья для больниц, предметы женской гигиены, атравматичские медицинские салфетки, льняные хирургические нити, комплекты одежды для врачей и др. Эти работы в 1999 году были удостоены Премии Правительства РФ.

В МГУДиТ (проф. В.А.Фукин и др.) разработали льняную ткань для верха обуви и ее форму, которая с успехом может использоваться силовыми структурами в сухих, жарких климатических условиях.

В СПГУТД (проф. Н.Н.Труевцев и др.) разработали оригинальную технологию котонизации короткого льна-волокна и его облагораживания биоферментами, что позволяет изготавливать более комфортную медицинскую и специальную одежду. Известно, что умягчение волокна и пряжи, изготовленной из него, является одной из важнейших технологических задач, так как при петлеобразовании нитям приходится сильно изгибаться под действием рабочих органов, причем жесткие, сопротивляющиеся изгибу нити перерабатываются с большим трудом из-за большой обрывности. Известно также, что готовые изделия оцениваются по своей мягкости и хорошему грифу.

Разработанные ферментативные способы обработки льняной и льносодержащей пряжи (проф. И.И.Шамолина и др.) лишены недостатков,

присущих химическим обработкам, т. к. ферментативные реакции протекают в более мягких условиях по температуре, давлению и pH среды и не требуют специальной очистки отработанных растворов. По этой технологии льняная пряжа обрабатывалась ферментными комплексами, имеющими в своем составе полигалактуранозу, пектин-эстеразу и ферментсодержащую целлюлозу.

Далее приведены экспериментальные данные, показывающие улучшение физико-механических показателей льняной пряжи под воздействием ферментного комплекса, где «И» — исходная пряжа, «К» — контрольный образец, «Ф» — пряжа, обработанная ферментами.

	И	К	Ф
Жесткость при изгибе, сН·мм^2	0,62	0,36	0,15
Жесткость при кручении, сН·мм^2	2,30	0,86	0,46
Разрывная нагрузка, Н	12,90	9,60	8,30
Разрывное удлинение, %	1,90	2,10	2,70

Как видно из приведенных данных, по сравнению с исходным и контрольным вариантами ферментная обработка способствовала уменьшению жесткости пряжи в 2—5 раз, а некоторое снижение разрывной нагрузки вполне компенсировалось увеличением разрывного удлинения.

В РосЗИТЛП (Н. В. Шатникова, Б. Б. Строганов) для изделий специального назначения, требующих повышенного заполнения структуры текстильных материалов, разработан квазимногослойный трикотаж, пригодный для полного отражения ионизирующего излучения.

В МГТУ им. А. Н. Косыгина коллективом авторов разработано легирование поверхности волокон и текстильных полотен активными кремнийорганическими модификаторами, придающими этим материалам повышенные антимикробные и антигрибковые свойства, сохраняющиеся после 15—20 стирок.

Значительные по объему и направлениям НИР проведены в КГТУ. Проф. В. Н. Кротов со своими учениками разработал технологию и оборудование для производства трикотажных полотен специального назначения. Проф. Е. Д. Пашин получил положительные результаты в исследовании нового принципа модификации льняного волокна по его структурным параметрам. Проф. Ю. Б. Федоров и его сотрудники создали новые строительные композиционные материалы с использованием льняного волокна различной природы.

Нельзя не упомянуть о том, что в период недостатка целлюлозы исходным сырьем для ее производства может оказаться лен-межеумок и

конопля, генетически переработанная в безнаркотическое растение. По урожайности конопля в 3—4 раза выше урожайности льна-долгунца и с 1 га ее посевов можно получить в 8—10 раз больше целлюлозы, чем дает самое быстрорастущее дерево в нашей климатической зоне — тополь.

Россия потребляет ежегодно до 800 тыс. тонн эфиров целлюлозы, закупая их по импорту для нефтяной промышленности общей стоимостью около 1 млрд долларов США. Исследования, проведенные в ФГУП ЦНИИЛКА, показали, что с 1000 га посева льна-межеумка можно получить целлюлозы на сумму 315 тыс. долларов США ежегодно, а из нее получить колоксилин на 690 тыс. долларов США.

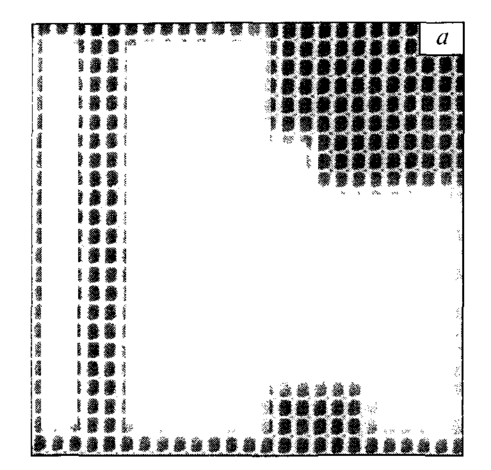
Как показали работы ИХР РАН и ЦНИИЛКА, выделенная из льна-межеумка целлюлоза по своим характеристикам не уступает древесной целлюлозе, а по показателям готовая продукция способна заменить хлопковую целлюлозу. Одновременно учеными этих институтов была показана возможность ее использования для получения эфиров целлюлозы и продукции из них — подоснов для нитролаков, красок, КМЦ, порохов и др. Однако эта задача может быть решена лишь при организации глубокой переработки льняного сырья. Попутно упомянем, что в СПГУТД (проф. Н. П. Новоселов) разработана экологически чистая технология бессернистого производства целлюлозы.

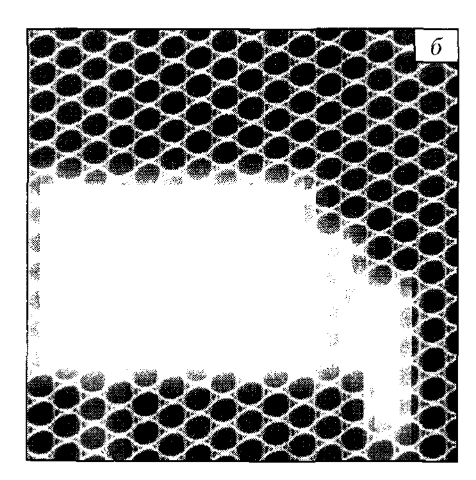
Химические волокна в медицине

Многие текстильные изделия, использующиеся в медицине, изготовляются на основе химических волокон и нитей. Существует множество направлений применения текстильных материалов для лечебных целей, и на некоторых из них, являющихся новыми или импортозамещающими, мы остановимся ниже.

Так, в последние годы внимание хирургов всего мира привлекли сетчатые трикотажные эндопротезы для восстановительной хирургии после травматических повреждений, грыжесечений, удаления злокачественных и доброкачественных опухолей, оперативного удаления тех или иных внутренних органов.

В последнее время производство сетчатых эндопротезов было налажено такими крупными мировыми производителями, как «ETHICON» и «AUTOSUTURE» в США, английской «VASCUTEK» и немецкими «BARD», «ESCULAP» и «B.BRAUN». В России эндопротезы не выпускались, а медицинские учреждения использовали очень дорогие импортные сетки.





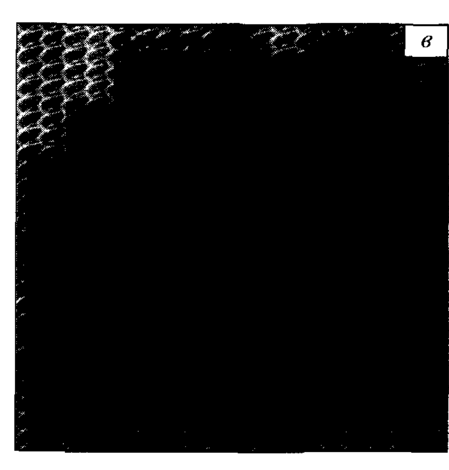


Рис. 10.13. Сетчатые эндопротезы:
а — «линтекс — фторэкс»; *б* — «линтекс — эслан»; *в* — «линтекс — эсфил»

В СПГУТД (проф. Л. П. Ровинская, доц. В. А. Жуковский, доц. И. И. Жуковская) разработаны несколько вариантов сетчатых эндопротезов, изготовленных из биосовместимых полипропиленовых мононитей диаметрами 0,10 и 0,11 мм и из полиэфирных комплексных нитей линейной плотностью 9,5 текс (рис. 10.13).

Проведенное изучение структуры полотен, сравнительная оценка технологических параметров, экспериментальные исследования показателей качества по прочности, устойчивости к распусканию, растяжимости, изгибам и т. д. показали конкурентоспособность разработанных сетчатых полотен для эндопротезов, а проведенные медико-биологические испытания подтвердили, что впервые разработанные в России эндопротезы могут применяться в хирургии с целью восстановления опорных мягких тканей или частичного замещения дефектов посттравматических и операционных ран.

Эндопротезы рекомендованы Комитетом по новой медицинской технике Минздрава РФ к серийному производству и применению в медицинской практике. Производство эндопротезов-сеток сейчас успешно освоено дочерним предприятием вуза — «Линтекс».

Этими же авторами и научным сотрудником Р. Г. Хлоповым разработаны кольчужные хирургические перчатки, предназначенные для хирургов, оперирующих больных, инфекция от которых может быть передана через кровь. К таким болезням относят СПИД, вирусный гепатит и некоторые другие тяжелые заболевания.

Поэтому сегодня особую актуальность приобретают индивидуальные средства защиты от заражения, в первую очередь для медицинского персонала, работа которого сопряжена с постоянным профессиональным риском. Во время осмотра больного или при проведении операции хирург может порезаться о скальпель, обломки костей и края инородных тел, находящихся в ране, и быть инфицированным.

Для решения данной проблемы зарубежные производители вспомогательных медицинских материалов фирмы Ansell Healthcare Products Inc. (США), Agsa Gomma s.r.l. (Италия) предлагают кольчужные перчатки, способные защитить врача от порезов. В изделиях данных фирм применяются специальные комплексные нити повышенной прочности на основе волокон СПЕКТРА-1000 или высокопрочного параарамидного волокна, которые объединены с упругим синтетическим микроволокном. Однако высокая стоимость кольчужных перчаток (20...30 долл. США) является существенным препятствием для их широкого применения в отечественной медицинской практике.

В России производятся кольчужные перчатки немедицинского назначения с использованием капроновой нити, армированной металлическим волокном; нити СВМ, армированной металлическим волокном; нити АРМОС; нейзильберовых колец. Такие изделия мало подходят для защиты рук хирурга, т. к. сильно снижают тактильные ощущения и плохо облегают руку.

Были разработаны опытные образцы трикотажных полотен из отечественных нитей СВМ и АРМОС. Эти высокопрочные (до 270 сН/текс) и высокомодульные (120...140 ГПа) нити также обладают высокой устойчивостью к разрезанию. В условиях специальных испытаний на прорезание образцы выдерживали не менее 20 циклов до разрушения, что соответствовало лучшим зарубежным образцам.

На университетском предприятии «Линтекс» были проведены исследования в рамках подпрограммы «Новые материалы» по повышению качественных показателей хирургических полипропиленовых мононитей. Полипропиленовые (ПП) хирургические мононити характеризуются биологической инертностью, хорошими прочностными свойствами, полным отсутствием фитильности и капиллярности. Благодаря своей гладкой по-

верхности и монолитности они оказывают минимальное травмирующее действие при проведении через ткани, обеспечивают хороший косметический эффект и уменьшают степень болевых ощущений при удалении швов.

Однако ПП-мононити обладают повышенной жесткостью, значительным снижением физико-механических показателей в хирургическом узле и «памятью» о намотке, что затрудняет обращение с ними в процессе оперативного вмешательства.

Для улучшения манипуляционных свойств предложено использовать метод высокотемпературной обработки. В определенных условиях термического нагрева могут происходить упорядочение надмолекулярной структуры и релаксация внутренних напряжений. Термообработка проводилась на проходном агрегате в течение 10 с при температуре 140 °С с постоянной длиной нити или с усадкой 2...6 % .

Полученные результаты показали, что термообработка ПП-мононитей без усадки способствует повышению прочности в узле на 10,9 % фактически без изменения гибкости, а с усадкой – обеспечивает мононитям снижение жесткости на 20...25 % и прочности на 5...7 %. Можно полагать, что термообработка в статических условиях, позволяющих широко варьировать продолжительность процесса, окажется более эффективной. Исследования проводились на нитях разных диаметров в диапазоне температур от 140 до 170 °С с усадкой 5, 10, 15 и 20 %, а также без усадки с фиксированной длиной нити.

Полученные результаты приведены в табл. 10.4.

Представленные данные показывают, что для мононитей, термофиксированных с усадкой 20 % при температуре 155 °С в течение 30 с, жесткость существенно снижается в зависимости от толщины (от 67,8 % для мононитей условного номера 5/0 до 30,2 % для 0). Причем в тех же условиях термофиксация без усадки приводит к снижению жесткости на 14,6 % и 6,8 % для мононитей указанных номеров. Прочность мононитей, термообработанных без усадки, увеличивается от 23,8 % до 54,3 % для мононитей от 0 до 5/0, а для термообработанных с усадкой – от 21,5 % до 62,8 %.

Эти разработки легли в основу производства в «Линтекс» новых, высококачественных хирургических нитей, широко используемых медиками.

На кафедре технологии химических волокон и композиционных материалов (проф. А.А. Лысенко и др.) проводятся и другие НИР, направленные на решение медицинских проблем.

Известно, что альгинат натрия – природный полисахарид, имеющий в своей структуре карбоксильные группы и целый комплекс ценных качеств: хорошие ранозаживляющие, гемостатические свойства, способ-

Таблица 10.4. **Влияние термообработки на свойства хирургических полипропиленовых мононитей**

Показатели	Вариант	Исходная мононить	Термообработка мононити без усадки	Термообработка мононити с усадкой, %			
				5	10	15	20
Диаметр, мм	1	0,10...0,11	0,116	0,116	0,118	0,120	0,122
	2	0,15...0,16	0,156	0,160	0,162	0,165	0,165
	3	0,23...0,25	0,236	0,240	0,245	0,247	0,247
	4	0,34...0,35	0,345	0,345	0,347	0,353	0,356
	5	0,42...0,44	0,407	0,416	0,418	0,427	0,437
Жесткость, сН/мм^2	1	32,48	30,28	24,34	18,08	14,16	10,45
	2	36,50	32,91	30,36	23,97	19,20	17,06
	3	44,87	41,84	36,75	28,44	22,51	20,05
	4	145,40	123,89	111,28	91,21	75,58	69,70
	5	186,11	158,97	151,22	147,34	139,59	129,85
Разрывная нагрузка в узле, Н	1	3,5	5,7	5,5	5,6	5,7	5,7
	2	5,6	7,8	7,9	8,2	8,1	7,8
	3	13,4	17,3	17,4	17,7	18,2	18,3
	4	25,0	31,3	33,7	33,9	33,4	32,7
	5	38,2	47,3	50,5	49,5	50,0	46,4

ность рассасываться в организме. Благодаря этому полимерные материалы на основе альгината находят широкое применение в медицине.

Сотрудниками кафедры получено медьсодержащее альгинатное волокно, обладающее пролонгированными антимикробными свойствами. Исследованиями установлено, что модификация альгинатных волокон растворами сульфата меди на различных стадиях технологического процесса позволяет получить волокно разной активности (табл. 10.5).

Эта работа в перспективе должна послужить созданию новых отечественных медикаментозных средств в рассматриваемом направлении.

Говоря о природных полисахаридах и их использовании в медицине, нельзя не отметить успешную работу сотрудников МГТУ им. А. Н. Косыгина (проф. Л. С. Гальбрайх и др.) в этой области.

Как уже отмечалось, смеси природных полисахаридов хитозана (ХТЗ) и целлюлозы и изделий на их основе представляют практический интерес, поскольку сочетают доступность целлюлозы с уникальными свойствами хитозана. Они нетоксичны, биологически совместимы с человеческим организмом и могут найти применение как для технических целей, например, в качестве сорбентов, так и для медицинских – в качестве носителей лекарственных препаратов. По сухому способу из уксусно-кислотных растворов хитозана и суспензий порошковой целлю-

Таблица 10.5. **Влияние способа введения ионов меди на антимикробную активность медьсодержащих альгинатных волокон**

Введение ионов меди в альгинатное волокно с использованием ванн	Содержание ионов меди в волокне, %	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, мм			
		Stafilacoc aureus	Eshery coli	Psevdononas aerigenoza	Candida albicans
Осадительной	13,8	28	28	24	28
Пластификационной	4,97	16	17	10	16
Модифицирующей	11,0	26	26	26	28

лозы в этих растворах были сформованы хитозановые и целлюлозно-хитозановые пленки, в том числе модифицированные сшивающими реагентами и содержащие протеолитический фермент трипсин.

В целом, полученные результаты показывают возможность получения хитозановых и целлюлозно-хитозановых пленок с регулируемым набуханием в водных средах и позволяют определить состав формовочной композиции, обеспечивающий высокое набухание при сохранении прочности пленок. Гидрофильные пленки на основе нетоксичных биополимеров хитозана и целлюлозы могут рассматриваться как перспективные материалы медицинского назначения, в частности, для лечения ожоговых ран, для трансдермальной терапии и т. д.

Возвращаясь к деятельности кафедры ТХВ и КМ СПГУТД, необходимо осветить ее работу над созданием искусственных коллагеновых шовных нитей (проф. М. П. Васильев), являющихся заменителями дорогостоящего кетгута. Приведем техническую характеристику волокон и нитей.

Для комплексной коллагеновой нити линейной плотности 20...70 текс прочность соответственно составляет 215...450 МПа, удлинение при разрыве 14...27 %, прочность в узле 12...14 сН/текс, устойчивость к знакопеременной нагрузке 80...100 т. циклов, кондиционная влажность 12...18 %, термодеструкция с потерей 35...40 % массы протекает при 310...320 °С. Волокна устойчивы к действию радиационного облучения с дозой 1,25...2,5 Грей и ультрафиолетовому воздействию в течение 1,5...2,0 ч. Они устойчивы к микробиологическому воздействию в течение 3–4 месяцев, а введение в них 0,10...0,15 % антимикробных препаратов надежно защищает их от микробного разрушения в течение длительного времени. Сроки рассасывания коллагеновых нитей легко регулируются на заключительной стадии технологического процесса.

Сравнительные данные по условиям получения рассасывающихся волокон и их физико-механические показатели приведены в табл. 10.6.

Таблица 10.6. **Сравнительные данные по условиям получения рассасывающихся волокон и их физико-химические показатели**

Условия получения и свойства нитей	Коллаген	Из полигликолевой кислоты	Из полиглактина	Из полидиоксана	Кетгут
Молекулярная масса, 10^{-4}	3,1	4...10	4...10	4...10	–
Способ формирования	мокрый	из расплава	из расплава	из расплава	–
Вязкость прядильной композиции, Па · С	120...900	800...1500	800...1500	800...1500	–
Скорость формирования, м/мин	2...14	40...100	40...100	–	–
Относительная нагрузка при разрыве, МПа	310	525	525	552	330
Относительная нагрузка при разрыве в узле, МПа	176	347	372	345	193
Удлинение при разрыве, %	24	20	24	30	10

Сравнение искусственных коллагеновых нитей с кетгутом характеризует первые, как более прочные и с более высоким разрывным удлинением.

Большой практический интерес представляет и другая работа этой кафедры, проводившаяся совместно с сотрудниками Российской национальной библиотеки и Лабораторией реставрации и консервации РАН, с целью восстановления и сохранности таких культурных памятников, как старинные пергаменты, грамоты, книги и другие исторические реликвии. Авторами (В. М. Вайнбург, И. В. Калаус, О. Е. Колесникова) для решения поставленной задачи было создано биоцидное волокно на основе модифицированного полиакрилонитрила; наряду с этим был разработан состав для очистки перечисленных раритетов от жировых пятен, грязи, затеков, пигментных пятен и плесневых поражений, состоящий из олеата калия (50...60 %), дихлоризоциануровой кислоты (0,3...0,8 %), скипидара (10...15 %), бензилового спирта (10...15 %) и воды (10...30 %). Этот состав представляет собой эмульсию в виде густой пасты, которая марлевым тампоном наносится на поврежденные листы пергамента на 10...15 мин и снимается сухим тампоном. При высшем балле грибостойкости, равном 0, и соответствующем измерении белизны результаты воздействия эмульсии показаны в табл. 10.7.

Соответствующая композиция была разработана для очищения и фунгицирования раритетных тканей из хлопка, льна и вискозы, показавшая весьма хорошие результаты и использованная в музеях города, в том числе для восстановления исторически ценных тканей.

Таблица 10.7. **Сравнительные данные по результатам воздействия эмульсии**

Раритет	Грибостойкость, балл		Белизна, %	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Пергамент XIX в.	2	0	25	57
Пергамент XVIII в.	2	0	24	43
Пергамент XVII в.	2	0	30	59

Завершая в целом медико-биологическую тематику создания новых материалов, изложим весьма полезные результаты по подпрограмме «Новые материалы», полученные в ИвГТА (проф. В. В. Веселов и др.), по разработке композитов для изготовления корсетных изделий специального назначения.

Решение проблемы современной ортопедии и военно-полевой хирургии в области создания новых материалов — актуальная задача для всех отраслей науки и техники. Новый подход к решению этой проблемы предполагает получение композиционных материалов, сочетающих высокие формовочные характеристики с прочностью, формоустойчивостью, гигиеничностью и эстетичностью. В результате проведенных исследований разработан ряд материалов для изготовления корсетных изделий ортопедического назначения — лонгет, ортезов, корсетов, головодержателей, а также новая универсальная малооперационная технология изготовления данных изделий из предлагаемых материалов.

Основу разработанного комплекса материалов составляет влагоотверждаемый композиционный материал, представляющий собой ленту (полосу) пористой основы (пенополиуретана), на которую нанесёно определенное количество влагоотверждаемого связующего, упакованную в герметичный пакет из ламинированной фольги. Для изготовления изделия ленту вынимают из пакета, выкраивают в соответствии с заданной формой и размерами, смачивают, обкладывают двумя слоями трикотажного полотна, накладывают на поверхность и закрепляют на время отверждения. Окончательное изготовление изделий осуществляют с использованием ниточных соединений.

Для повышения эффективности лечебного процесса с использованием корсетных изделий разработан композиционный материал, способный оказывать стимулирующее воздействие на поврежденные участки связочно-мышечного аппарата человека. Материал представляет собой трикотажное полотно с точечным покрытием, которое при изготовлении корсетного изделия располагают на влагоотверждаемом композите с той стороны, которая будет непосредственно контактировать с кожным покровом пациента.

ТЕКСТИЛЬНЫЕ ИЗДЕЛИЯ В ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИИ И ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИИ

Широким спектром исследований и разработок отличается использование технического текстиля в целях жизнеобеспечения, равновесия экологической среды, борьбы с различными химическими и прочими загрязнениями окружающей среды.

В этой области работают многие НИИ и вузы, причем некоторые результаты их научной деятельности превышают мировой уровень.

Наибольший практический интерес представляют очистные сооружения для вредных производств, зачастую сбрасывающих в водоемы сточные воды без всякой очистки.

Пожалуй, наиболее широкое распространение для замкнутого водопотребления получили малогабаритные установки локальной очистки промывных растворов от тяжелых металлов, разработанные в СПГУТД (к. т. н. С. В. Буринский) совместно с научно-технической фирмой «Экополимер», которые были созданы по подпрограмме «Новые материалы» и региональной программе «Наука вузов — городу».

Среди методов очистки сточных вод наиболее перспективным является ионообменный метод локальных очисток, когда сточные воды подвергают очистке сразу в цехе, полностью улавливая токсичное вещество, максимально его концентрируя в ограниченном объеме и повторно используя. Промывные же воды, из которых практически на 100 % удалены вредные вещества, вновь используют по назначению. При этом организуется замкнутое водопотребление, позволяющее на 97...98 % экономить расход воды на промывку и уменьшать объемы сбрасываемых сточных вод. Используемые для этих целей зерненые иониты имеют целый ряд недостатков. Обычно эти проблемы удавалось решать, создав сорбенты в форме волокон. Главными достоинствами таких материалов являются: большая (в 10...30 раз) активная поверхность, высокая реакционная способность функциональных групп волокон, которые расположены преимущественно в поверхностном слое волокон, неизменность обменной емкости при длительной эксплуатации, почти 100%-ная стабильность волокон при резком изменении ионной силы растворов, высокая степень использования емкости (до 90 %) в динамических ус-

ловиях, легкость, полнота и малая продолжительность регенерации, после которой сорбционная способность фильтра восстанавливается, меньшие (почти на порядок) объемы вторичных растворов.

При регенерации отработанных волокнистых сорбентов достигается концентрирование извлекаемых веществ до 1000 раз. За счет формирования замкнутого цикла расчет на промывку снижается на 95...97 %. При этом затраты на энергию (около 1 кВт·ч/м^3) и химикаты минимальны. Значительная часть последних (от 50 до 100 %) может быть повторно использована. Устойчивость же волокнистых сорбентов обусловливает стабильность режимов фильтрации и неизменность емкости при длительной эксплуатации. При соблюдении правил эксплуатации волокнистый сорбент может работать без замены в течение 5—7 лет. Значительно повышается качество изделий с электрохимическими покрытиями, поскольку слой волокнистого сорбента полностью удаляет из промывных растворов взвешенные вещества, образующие на деталях пятна.

Разработанная технология превращения волокнистых сорбентов в объемные упругие структуры позволяет в режиме фильтрации достичь минимального сопротивления потоку рабочих растворов при скоростях более 10 м/ч. Эти свойства объемно-пористых упругих сорбентов позволяют эффективно их использовать в установках большой единичной мощности.

Технические характеристики спроектированных и используемых в настоящее время установок приведены в табл. 10.8.

Установки поставлены на наиболее крупные предприятия Санкт-Петербурга: ОАО «Знамя труда» им. И. И. Лепсе (хром 6+, цинк), ГУП «Дальняя связь» (хром 6+), АООТ «Электросила» (медь сернокислая), ГУП «Завод им. М. И. Калинина» (медь аммиакатная) и др., имеются также заказы на изготовление и поставку этих установок для других предприятий.

Схематически эта установка (УОВ) представлена на рис. 10.14.

С помощью волокнистых сорбентов можно осуществить глубокую санитарную очистку бортовых отсосов и вентвыбросов от хромового ангидрида, оксидов азота и аммиака, сернистого газа и др., изготовлять облегченные средства индивидуальной защиты органов дыхания (типа «Лепесток»), улавливать и выделять в химически чистом виде благородные металлы: золото, платину, серебро.

Не менее значимой является работа по газоочистке с применением как ионообменных, так и углеродных сорбентов. Аппараты и устройства по очистке газов от паров растворителей уже нашли применение на предприятиях Санкт-Петербурга и Беларуси.

Таблица 10.8. **Технические характеристики очистных установок**

Показатели	Данные для установок очистки воды (УВО)				
	УОВ/ хром 250	УОВ/ кадмий 150	УОВ/ цинк 250	УОВ/ медь 250	УОВ/ никель 250
Производительность, л/ч	250	150	250	250	150
Концентрация вещества (оптимально), не более, мг/л:					
на выходе	50,0	100,0	100,0	100,0	50,0
на входе	0,07	0,01	0,5	0,01	0,1
Рабочий цикл фильтрации, ч	17	8	8	20-60	–
Максимальное рабочее давление, кгс/см^2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Объем регенерирующих растворов, л	40...50	50	40	30...40	55
Занимаемая площадь, м	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Гарантия, лет	1	2	2	2	2
Расход эл. энергии, кВт·ч/м^3	1,0	1,0	0,5...1,0	0,5...1,0	0,5...1,0

Новым и перспективным направлением работ является исследование по созданию высоконаполненных и пластинчатых сорбционно-активных фильтрующих материалов. По-видимому, такие материалы можно назвать материалами нового поколения, т. к. в них совмещены достоинства нетканых материалов, композитов и сорбентов. Областями их применения являются фильтрация сточных вод, очистка питьевой воды, скоростная фильтрация газов. Такие материалы отличаются дешевизной, что является одним из существенных критериев их разработки и внедрения.

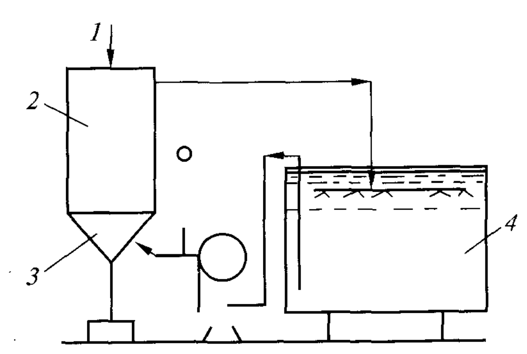


Рис. 10.14. Схема установки УВО:
1 — подача регенерирующего раствора; *2* — модуль фильтрации; *3* — сбор элюатов; *4* — ванна промывки

Практический интерес представляет результат работы, выполненной профессором СПГУТД А. В. Безпрозванных (патент РФ № 2106899 от 28.01.94), реализованный в изготовлении уникального фильтра для улавливания кислотного аэрозоля на заводах основной химии.

Эти фильтры обеспечивают улавливание брызг серной кис-

лоты в технологическом газе, защищают оборудование от коррозии, обеспечивают возврат серной кислоты в технологическую цепочку, защищают окружающую среду от вредных выбросов. Они изготовлены из фторопласта-2М (сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом), обладающего высокой коррозийной стойкостью, в частности, к минеральным кислотам и концентрированным щелочам.

Для улавливания брызг и тумана серной кислоты используется фильтровальный комплект, состоящий из переплетенных мононитей диаметром 0,4...0,5 мм и комплексной нити 60 текс, который располагается в опорной конструкции. Фильтровальные элементы можно собирать секциями любых размеров.

Принципиальная новизна разработанных материалов заключается в определенной пространственной ориентации волокнистого материала способом трикотажного переплетения мононити или в комбинации мононити с комплексной нитью.

Материал, созданный таким образом, образует ячейки одинаковых размеров и имеет большую поверхность на единицу объема.

Фильтр-брызгоулавливатель является современным текстильным фильтром сухого типа, с помощью которого достигаются исключительно хорошие результаты по очистке аэрозолей. Фильтр существенно дешевле зарубежных известных конструкций, легко монтируется, не требует дополнительных расходов по ремонту.

Далее приведены его основные технические характеристики:

Масса фильтрующего слоя (фильтр-разделитель)	675 кг
Толщина фильтрующего слоя	300 мм
Концентрация серной кислоты	93...94 %
Температура	100...110 °С
Расположение фильтрующего слоя	горизонтальное
Направление движения газа в слое	снизу вверх
Эффективность очистки от брызг	95...98 %
Продолжительность использования фильтра	4–5 лет

Структура фильтра обеспечивает большую пропускную способность, позволяет поддерживать в допустимых пределах равновесие между эффективностью очистки и потерей давления, длительное время работать в условиях коррозии при температуре до 120 °С. Для сравнения укажем, что английские фильтры аналогичного назначения, изготовленные из нержавеющей стали, выходят из строя и требуют замены примерно уже через 1 год, причем стоимость их значительно выше отечественных.

Новый виток развития получили исследования по созданию искусственных почв, начатые в период становления программы «Новые материалы», которые проводились совместно с акад. О. Г. Газенко для нужд космонавтики и морского флота. Искусственные почвы обладают одним из важнейших преимуществ по сравнению с естественными, т. к. они не образуют пыли, столь вредной в названных условиях, и не требуют в течение многих лет никаких удобрений, кроме увлажнения. Искусственная почва производилась из вспененного раствора ПВС с последующим его отверждением и наполнялась короткими ионообменными волокнами, содержащими питательные вещества в ионогенных группах. Полученная таким образом искусственная почва была первым в мире подобным материалом (рис. 10.15).

В настоящее время с использованием гель-технологии ведутся работы по созданию дисперсионных пленочных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Были получены и исследованы растворы СВМПЭ в парафине, который является термодинамически менее активным, по сравнению с ксилолом и декалином, более экологичным и создает благоприятные условия для взаимодействия молекул полимера, положительно влияющего на формирование его пространственной сетки. После удаления растворителя из геля и его высушивания образуется так называемый ксерогель, характеризующийся высокой пористостью. Полученные высокопористые пленки наполнялись дисперсным торфом, который является одним из лучших и эффективных сорбентов нефте- и маслопродуктов. Хотя торф обладает высочайшей гидрофильностью – до 3000 %, его введение в матрицу из пористого СВМПЭ избавляет его от этого. В результате сорбционная емкость по нефтепродуктам этого пленочного композита достигает 7 кг на 1 кг сорбента, что делает полученную пленку одним из лучших средств для удаления нефтяных и масляных пятен с поверхности воды и очистки ее до уровня, близкого к ПДК.



Рис. 10.15. Искусственная почва с выросшей травой

46 – 6928

Работы по созданию фильтров различного назначения ведутся и в других вузах.

Так, в МГТУ им. А. Н. Косыгина (М. В. Меренкова и А. А. Мартынова) определены оптимальные параметры изготовления фильтровальной ткани фильтрдиагональ на ткацких станках СТБ-2-250.

Было установлено, что при изготовлении ткани фильтрдиагональ арт. 2074 наилучшими заправочными показателями будут: плотность ткани по утку — 110 нитей/дм; заправочное натяжение нитей основы — 1,3 Н/нить; величина выноса зева — 325 мм.

В Димитровградском институте технологии, управления и дизайна коллективом авторов проведено исследование по классификации современных фильтровальных перегородок и их совершенствованию. Было установлено, что наибольший интерес представляют трубчатые текстильные фильтры, пористые перегородки которых сформированы путем наматывания нити на перфорированный патрон. Эти фильтры обладают меньшей массой, по сравнению со всеми другими видами фильтров, не боятся «пробоя» фильтровальной перегородки, не требуют регенерации, т. к. очистка их может осуществляться отмоткой загрязненных слоев, а главное, они могут иметь поры любых размеров и обеспечивают заданную пористость, проницаемость и производительность.

Нельзя не сказать о специальной одежде, предназначенной для различных направлений ее использования. Создание химических волокон нового поколения: пара-арамидных, пара-арилатных, электропроводных, сверхвысокопрочных, модифицированных с введением в них антипиренов, создающих огнезащитность волокна и изделий из него — существенно расширили область создания спецодежды.

В этой области наряду с институтами РАН, отраслевыми НИИ успешно работают российские вузы, в том числе МГУДиТ, СПГУТД, МГТУ им. А. Н. Косыгина, ИвГТА и др.

Использование текстиля в строительстве и других отраслях промышленности

Как отмечалось выше, текстиль используется практически во всех отраслях экономики и культуры, причем потребность в нем ежегодно возрастает. В целом, мировое производство технических тканей сейчас составляет около 30 млрд м^2/год при ежегодном приросте более 6 %. Из общего объема технических тканей до 40 % составляют полипропиленовые ткани, сети, тесьма и канаты, обычные ткани технического назначения: укрывочные, парусные и т. п. — приблизительно 30...35 %, сложные ткани, к которым относят бронезащитную, арамидную, транспортерную и другие специальные ткани — до 16 %, наконец, приблизительно около 15...18 % составляют ткани из стекловолокна и базальтовых волокон, асбеста.

В последние годы все большее распространение приобретают нетканые текстильные материалы, подкупающие своей дешевизной, неприхотливостью к использованию исходного сырья и разнообразием их применения. Мировое производство нетканых материалов в настоящее время превышает 2,5 млрд м^2/год и почти все они используются в производственно-технических целях. Области использования нетканых материалов практически те же, что тканых.

Центром научных исследований в рассматриваемой области является ОАО «НИИ нетканых материалов», г. Серпухов. Научные разработки ведутся и на самих предприятиях—производителях нетканых материалов в содружестве с учеными других организаций. Например, один из ведущих производителей геотекстиля — ООО «Сибур-Геотекстиль» взаимодействует в разработке новых одноименных материалов с МГУ им. М. В. Ломоносова, Ивановским химико-технологическим университетом, Саратовским техническим университетом и другими вузами, в результате чего на предприятии было организовано производство таких материалов, как агротекс, геотекс, термостабилизированный иглопробивной материал.

Здесь мы остановимся на некоторых научных разработках, выполненных в СПГУТД.

Так, была разработана (к. т. н. Т. В. Немилова) экологически чистая технология плитных строительных материалов, на основе коротокомерных неутилизируемых волокнистых отходов текстильной промышленности. Разработанная технология основана на полном исключении токсичных связующих, используемых в классическом производстве плитных материалов, базируется на сухом способе получения древесноволокнистых плит. Производство оснащается традиционным оборудованием для производства древесноволокнистых строительных плит, предполагает исключение ряда энергоемких операций, не имеет сточных вод и газовых выбросов. Расход электроэнергии на 1000 м^2 продукции при толщине плит 6 мм составляет 266,8 кВт · ч, греющего пара 3,9 Гкал. Полученные плитные строительные материалы по показателям прочности и водостойкости относятся по мировым стандартам к марке $СТ_с$ — 500.

Также была разработана (к. т. н. А. В. Просвирницын, к. ф.-м. н. Н. Е. Бершев) иглопробивная технология, заключающаяся в использова-

нии при строительстве дорог или других сооружений геотекстильных нетканых материалов, получаемых из расплавов полипропилена (или поликапроамида), которые выпускаются в виде полотен шириной до 1,5...2 м или других норм.

В дорожном строительстве полотно из пропилена применяется для укрепления слабого грузонесущего грунта, оно хорошо зарекомендовало себя в гидротехническом строительстве, в укреплении береговых откосов и осушении, в строительстве площадок. Использование такого полотна увеличивает срок эксплуатации дорог до 10–15 лет и снижает трудозатраты на 40...50 %. В нашей стране применение нетканых материалов в строительстве дорог в значительной степени связано со строительством скоростных магистралей и переоборудованием существующих дорожных покрытий согласно европейским стандартам.

Здесь мы остановимся на разработанных новых структурах геотекстиля, которые могут использоваться в различных климатических зонах, а также повысить качество работ при создании искусственных газонов, укреплении земляных сооружений, оврагов и береговых откосов.

Для удовлетворения различных требований было разработано 5 различных структур геотекстильного нетканого полотна. В качестве примера рассмотрим одну из разработанных структур (рис. 10.16).

На указанном рисунке слои *1* и *3* изготовлены из отходов натуральных волокон, слой *4* – из отходов синтетического волокна, слой *5* представляет собой пленку из подплавленных отходов синтетического волокна, наконец, слой *2* состоит из семян травы и при необходимости с добавлением удобрений.

Структура со слоями *1*, *2* и *3* предназначена для быстрого травосеяния и оборудования достаточно прочного дерна, причем слои *1* и *3*, состоящие из натуральных волокон, разлагаясь, выделяют тепло, что ускоряет всхожесть семян и их укоренение.

Более прочная структура состоит из слоев *1*, *2*, *3* и *4*, причем последний заметно укрепляет весь пакет нетканого материала.

Наконец, вариант со всеми пятью слоями – самый прочный из рассматриваемых, т. к. нижний слой представляет каландрированную пленку из отходов термопластичных волокон.

По рассмотренной технологии и при использовании семян культурных растений можно получить рулонный материал для посевов, в том числе в качестве переносных травяных или цветочных газонов.

СПГУТД совместно с ЦНИХБИ являются первыми в СССР научными организациями, которые в 1960-х годах освоили электростатические

методы создания текстильных материалов (проф. Е. Н. Бершев, проф. А. Н. Челышев).

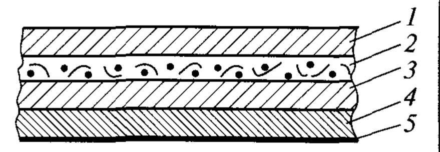


Рис. 10.16. Структура геотекстильного нетканого полотна

В настоящее время электрофлокирование получило достаточно широкое распространение, начиная от бытовых тканей и кончая изготовлением электрофлокированных конструкций для интерьера автомобиля, в том числе фирмой «Мерседес».

Рассмотрим высокоэффективный супертеплоизоляционный материал, разработанный к. ф.-м. н. Н. Е. Бершевым, к. т. н. Л. В. Лобовой совместно с немецкими учеными из Дрезденского технического университета.

Суперизоляционный флокированный материал (СИФМ) состоит из тонких мембран, разделенных при помощи волокон, ориентированно нанесенных на мембраны методом электрофлокирования (рис. 10.17).

СИФМ в зависимости от использованного сырья можно применять для защиты от высоких или низких температур, для изготовления спецодежды, используемой в экстремальных условиях, в автомобилестроении, самолетостроении, космических летательных аппаратах.

Интересной и практически ценной может оказаться работа проф. А. В. Безпрозванных по электрофлокированию титановых эндопротезов, выполненная совместно со специалистами НИИ «Компомед» и ЦНИИТО им. Н. Приорова. Смысл этой разработки заключается в том, что эндопротез какого-либо сустава изготавливается из титанового сплава с относительно гладкой поверхностью, и флокирование всей поверхности фторопластовым ворсом создает более быстрые условия вживления протеза в живые ткани.

Тему электрофлокирования можно было бы продолжить, т. к. в этой области существует много новых оригинальных разработок, в том числе флокированная нить для чистки зубов, флокированные магнитные сердечники в колебательных контурах радиоприемной и радиопередающей аппаратуры, электрофлокированные обои, напольные покрытия и др.

Заключая настоящую главу, упомянем некоторые новые разработки специального назначения.

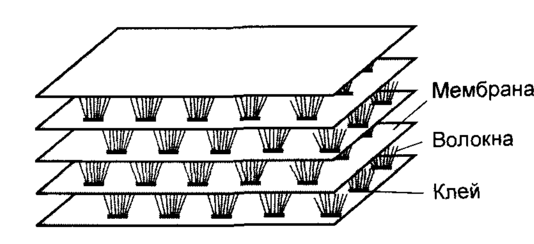


Рис. 10.17. Структура суперизоляционного флокированного материала



Рис. 10.18. Бронежилет

Так, в СПГУТД (лауреат Государственной премии В. Г. Тиранов с сотрудниками) создали тяжелый, комбинированный бронежилет (рис. 10.18).

От известных конструкций он отличается особым переплетением нитей, не позволяющих расходиться особопрочным металлическим пластинам из специального сплава при попадании пули или снарядного осколка на их стык. В разработанном бронежилете при необходимости могут отстегиваться высокий воротник, предохраняющий шею, наплечники, налокотники и другие модули.

В МГУТиД проф. В. А. Фукиным и его сотрудниками в содружестве с Институтом машиноведения РАН разработана оригинальная вибростимулирующая обувь, воздействующая на рецепторные точки стопы. Вибрация передается стопе с помощью трех специальных датчиков, расположенных на опорной поверхности обуви. Созданная обувь прошла успешную апробацию в медицинских учреждениях для лечения двигательных нарушений в условиях ограниченной подвижности. Значение такой обуви в современных условиях совершенно очевидно.

В настоящей главе рассмотрены далеко не все направления развития текстильной и легкой промышленности. Мы пытались описать научные разработки по созданию новых материалов, выполненные как вузами России, так и другими научными организациями и показавшие положительные результаты при реализации этих разработок.

Выполняемые НИР соответствуют основным направлениям мировой научной мысли и по мере развития экономики России должны быть широко востребованы.

Библиографический список

К главе 1

1. *Морохов И.Д., Трусов Л.Д., Лаповок В.И.* Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Наука, 1984. – 472 с.
2. *Gleiter H.* // Nanostruct Mater. – 1992. – V. 1. – № 1. – P. 1.
3. *Siegel R. W.* // Phys. & Chem Solids. – 1994. – V. 55. – № 10. – P. 1097.
4. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
5. *Lijima S.* // Nature. – 1991. – V. 354. – P. 56.
6. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург, 1998. – 200 с.
7. *Siegel R.W.* // Mater. Sci. Forum. – 1997. – V. 235–238. – P. 851–860.
8. *Дзидзигури Э. Л., Левина В.В., Сидорова Е.Н.* и др. // Материаловедение. – 2001. – № 9. – С. 4–52.
9. *Валиев Р.З., Александров И.В.* // Доклады РАН. – 2001. – Т. 380. – № 1. – С. 34–37.
10. *Андриевский Р.А., Глезер А.М.* // ФММ. – 2000. – Т. 89. – № 1. – С. 91–112.

К главе 2

1. *Мильвидский М.Г.* // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. – 2000. – № 1. – С. 4–14.
2. *Prostomolotov A.I., Verezub N.A.* // Proceedings of 4th International Conference «Single crystals growth and heat mass transfer», Obninsk, Russia, 2001. – V. 1. – P. 38–57.
3. *Gelfgat Yu.M., Abricka M., Krumins J.* // Ibid. – 2001. – P. 68–79.
4. *Мильвидский М.Г.* // Изв. вузов. Сер. Материалы электронной техники. – 1998. – № 3. С. 4–13.
5. *Voronkov V.V.* // J. Crystal Growth. – 1982. – V. 59. – P. 625–636.
6. *Воронков В.В., Мильвидский М.Г.* // Кристаллография. – 1988. – Т. 33. – С. 471– 477.
7. *Voronkov V.V., Falster R.* // J. Crystal Growth. – 1999. – V. 204. – P. 462– 474.
8. *Бублик В.Т., Мильвидский М.Г.* // Материаловедение. – 1998. – № 5. – С. 16–29.
9. *Марков А.В., Мильвидский М.Г., Освенский В.Б.* // Рост кристаллов: Сб.. – М.: Наука, 1990. – Т. 18. – С. 214–232.
10. *Hagino S., Oisi H., Abe K., Hayashi K.* // Proc. 3rd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Havaii, USA. – 2000. – P. 108–117.
11. *Kolbesen B.O., Baeyens M., Doll O.* // Ibid. – 2000 – P. 365–373.
12. *Istratov A.A., Heesmaer H., Weber E.R.* // MRS Bulletin. – 2000. – V. 25. – № 6. – P. 33–37.
13. *Milvidsky M.G., Voronkov V.V., Enisherlova K.L., Reznick V.Ya.* // Solid State Phenomena. – 1997. – V. 57–58. – P. 109–114.
14. *Bhatti A.R., Falster R., Booker G.R.* // Solid State Phenomena. –1991. – V. 19–20. – P. 54–56.
15. *Falster R., Voronkov V.V., Quast F.* // Phys. Stat. Sol. (b). – 2000. – V. 222. – P. 219–223.

16. *Falster R.* // Proceedings of the 9th autumn meating on «Gettering and Defect Engineering in Semicond. Technology», Catania, Italy. — 2001 (в печати).
17. *Mitani K., Gusele U.M.* // J. Electronic Materials. — 1992. — V. 21. — P. 639—676.
18. *Bengtson S.* // Ibid. — 1992. — P. 841—861.
19. *Milvidskii M.G., Enisherlova K.L., Reznik V.Ya.* et al. // Advanced PerformanceMaterials. — 1997. — V. 4. — P. 165—181.
20. *Collinge J.P.* // MRS Bulletin. — 1998. — V. 23. № 12. — P. 16—19.
21. *Bumberg D., Grundmann M., Ledentson N.N.* // MRS Bulletin. — 1998. — V. 23. — № 2. — P. 31—34.
22. *Nozik A.J., Micic O.J.* // Ibid. — 1998. — P. 24—30.
23. *Dameron C.T., Reese R.N., Mehra R.K., Kortan A.R.* et al. // Nature. — 1998. — V. 338. — P. 596—600.
24. *Алферов Ж.И.* // ФТП. — 1998. — Т. 32. — С. 3—18.
25. *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А.* Основы наноэлектроники.Новосибирск, 2000. — 332 с.
26. *Imai M., Nakahara S., Inoue K.*, et al. // Proc. 3rd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Havaii, USA. — 2000. — P. 118—123.
27. *Konig U.* // in: Solid State Phenomena, V. 69—70 // Eds. Grimmeis H.G., Kittler M. and Richter H., Scitec Publications Ltd, Switzerland. — 1999. — P. 121—130.
28. *Акчурин Р.Х., Мармалюк А.А.* // Материаловедение. — 2001. — № 9. — С. 30—38.
29. *Kimerling L.C.* // in: Solid State Phenomena, V. 69—70 // Eds. *Grimmeis H.G., Kittler M., Richter H.*, Scitec Publications Ltd, Switzerland. — 1999. — P. 131—140.
30. *Coffa S., Franzo G., Priolo F.* // MRS Bulletin. — 1998. —V. 23. — № 2. — P. 25—32.
31. *Териков Е.И., Гусев О.Б., Коньков О.И.* и др. Нанофотоника. Материалы совещания. Н. Новгород: ИФМ, 2002. — С. 138—142.
32. *Штейнман Э.А.* // Ibid. — 2002. — С. 55—58.
33. *Suemasu T., Negishi Y., Takakura K.* // J. Appl. Phys. — 2000. — V. 39. — P. 1013—1015.
34. *Gelloz B., Koshida N.* // J. Appl. Phys. — 2000. — V. 88. — P. 4319—4322.
35. *Compano R.* Trends in nanoelectronics // Nanotechnology. — 2001. — № 12. — P. 85—86.
36. *Green M.L ., Gusev E.P., Degraeve R.* et al. // J. Appl. Phys. — 2001. — V. 90. — № 5. — P. 2057—2121.
37. *Красников Г.Я., Зайцев Н.А., Матюшкин И.В.* // Микроэлектроника. — 2001. — Т. 30. — № 5. — С. 369—376.
38. *Hiroshi Nakatsuji, Yasuhisa Omura.* // Jap. J. Appl. Phys. — 2000. — V. 39. — № 2A. — P. 424—431.
39. *Bondarenko G.G., Andreev V.V., Loskutov S.A.* et al. // Surface and Interface Analysis. — 1999. — V. 28. — P. 142—145.
40. *Arnold D., Cartier E., DiMaria D.J* // Phys. Rev. B. — 1994. — V. 49. — № 15. — P. 10278—10297.
41. *DiMaria D.J., Buchanan D.A., Stathis J.H.* et al. // J. Appl. Phys. — 1995. — V. 77. — № 5. — P. 2032—2040.
42. *Бондаренко Г.Г., Столяров А.А.* // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 3. — С.22—26.
43. *Андреев В.В., Барышев В.Г., Бондаренко Г.Г.* и др. // Микроэлектроника. — 1997. — № 6. — С. 640—646.
44. *Гольдман Е.И., Гуляев Ю.В., Ждан А.Г.* и др. // Микроэлектроника. — 2001. — Т. 30. — № 5. — С. 364—367.
45. *Грехов И.В.* // Изв. вузов. Материалы электронной техники. — М.: •МИСИС•, 2000. — № 3. — С. 9—14.
46. *Евсеев Ю.А., Дерменжи П.Г.* Силовые полупроводниковые приборы. — М.: Энергоиздат, 1981. — 472 с.
47. *Агаларзаде П.С., Петрин А.И., Изитдинов С.О.* Основы конструирования и обработки поверхности *p-n*-перехода. — М.: Советское радио, 1978. — 233 с.
48. *Зи С.М.* Физика полупроводниковых приборов. Т. 1. — М.: МИР, 1983. — 455 с.
49. *Batdorf R.L., Chynweth A.J., Dacey G.C., Fay P.W.* // J. Appl. Phys. — 1960. — V. 31. — P. 273—286.
50. *Вул Б.М., Шотов А.П.* О краевом пробое *p-n*-переходов в германии. ЖТФ, Изд-во АН СССР, 1957. — № 10. — 2189 с.
51. *Вул Б.М., Шотов А.П.* Об ударной ионизации в кремниевых *p-n*-переходах. В кн.: Физика твердого тела. Ч. 1. — Изд-во АН СССР, 1959. — 452 с.
52. *Rogowski R.W.* Die electrishe Testigkeit am range des Rcattenkondensators. Archiv fur electrotechnik, 1923. — Bd. 12. — 427 p.
53. *Будак Б.М., Самаринский А.А., Тихонов А.Н.* Сборник задач по математической физике. — М.: Наука, 1980. — 688 с.
54. *Shottky W.J.* Naturwissenshaften, 1938. — V. 26. — 843 p.
55. *Родерик Э.Х.* Контакты металл—полупроводник. Пер. с англ. // Радио и связь, 1982. — 208 с.
56. *Кондратенко Т.Я.* Основы теории объемных гетеропереходов как элементов функциональной электроники. Доклад на 1-ой научной конференции по функциональной электронике. — Ленинград: Изд-во АН СССР, 1990. — С. 18.
57. *Ishikawa Akira.* Transistor on spherical surface, Bell Seniconductor Inc., Allen, Texas. October, 1997. www.ballsemi.com.
58. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. 9-е изд. — М.: Наука, 1976. — 616 с.
59. *Бессонов А.А.* Теоретические основы электротехники. — М.: Высшая школа, 1973. — 500 с.
60. *Калашников С.Г.* Электричество. Изд. 5-е. изд. — М.: Наука, 1989. — 576 с.
61. *Антонов П.И., Затуловский Л.М., Костычев А.С.* и др. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. — Ленинград: Наука, 1978. — 176 с.
62. *Чащинов Ю.М.* Формы роста арсенида галлия в иодидной и хлоридной системах: В сб.: Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 106 — 112.

К главе 3

1. *Поварова К.Б., Банных О.А., Казанская Н.К., Антонова А.В.* // Металлы. — 2001. — № 5. — С. 68—78.
2. *Лякишев Н.П.* Конструкционные функциональные материалы. Настоящее и будущее. ВНН. Современное материаловедение, XXI век. — Киев: Наукова думка, 1998. — С. 284—296.
3. Экспериментальная механика: Кн. 2 / Под ред. *А. Кобаяси.* — Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — С. 336—417.
4. Физическое металловедение: Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах с особыми физическими свойствами. / Под ред. *Р.У. Кана, П.Т. Хаазена.* — Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1987. — С. 550—574.
5. *Чернявский С.А., Пыльников В.И., Тимофеев А.Н.* Теория и практика технологий произвоводства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов — 21 век // Тр. межд. конф. — М., 2002. — С. 145—151.
6. *Чернышева Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К.* // Металлы. — 2001. — № 6. — С. 85—98.

7. *Золоторевский Ю.С., Иванов В.В., Чижиков В.В.* // Вопросы материаловедения. – 1999. – № 3 (20). – С. 292–306.
8. *Mangin G.E.* et al. // JOM. – 1996. – February. – P. 49–51.
9. *Godfrey T.M.T.* et al. // Proceedings of the 9th World Conference of Titanium. – Russia, S.-Petersburg. – 1999. – V. 3. – P. 1868–1875.
10. *Dudek H.J.* et al. 34 alloys. // Proceedings of the conference «EUROMAT'97», Maastricht-NL. – 1997. – P. 1/329.
11. *Ilyin A., Mamonov A., Albrecht J., Lutjering G.* // Proceedings of the 9th World Conference of Titanium. – Russia, S.-Peterburg. – 1999. – V. 1. – P. 630–636.
12. *Ilyin A.A., Mamonov A.M., Nosov V.K., Kusakina Y.N.* // Proceedings of the 9th World Conference of Titanium. – Russia, S.-Peterburg, 1999. – V. 3. – P. 1603–1608.
13. *Трыков Ю.П., Шморгун В.Г., Гуревич Л.М.* Деформация слоистых композитов: Монография. – Волгоград: ВолГТУ, 2001. – 242 с.
14. *Noebe R.D., Misra A., Gibala R.* // ISIJ International. – 1991. – V. 31. – № 10. – P. 1172–1185.
15. *Dimiduk D.M., Mendriatta M.G., Subramanian P.R.* // Intermetallics. Edited by *R. Daralia* et al. // The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. – P. 619–630.
16. *Kumpfert J., Kaysser W.A.* // Z. Metallkd. – 2001. – № 2. – P. 128–134.
17. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков / *Гуняев Г.М., Кавун Т.М., Соболев И.В.* и др.; НТС ГП ВИАМ. – М., 1994. – С. 228–231.
18. *Жигун И.П., Поляков В.А.* Свойства пространственно-армированных пластиков. – Рига: Зинатне, 1978. – 215 с.
19. *Бухаров С.В.* // Конструкции из композиционных материалов. – 2000. – № 1. – С. 43–49.
20. Очерки по физико-химии и материаловедению / Под науч. ред. *Б.С. Митина.* – М.: Интермет инжиниринг, 1998. – 435 с.
21. *Иванов В.В., Алещенко В.И.* // Перспективные материалы. – 2000. – № 2. – С. 49–56.
22. *Ульянова Т.М., Зуськова Т.А., Крутько Н.П., Басалага И.И.* // Механика композиционных материалов. – 1996. – № 3. – С. 418–424.
23. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы / *И.Н. Ермолаенко, Т.М. Ульянова, П.А. Витязь, И.Л. Федорова.* – Минск, 1991. – 255 с.
24. *Орданьян С.С., Гудовских П.С.* // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 6. – С. 12–15.
25. *Курлов Ф.Н., Милейко С.Т., Кийко В.М., Колхин А.А.* // Сапфировые волокна, выращенные модифицированным методом внутренней кристаллизации. – Амстердам: Elsever. – 1999. – № 204. – С. 499–504.
26. *Анциферов В.Н., Халтурин В.Г.* Лазерный синтез УДП оксидной керамики. – Пермь: РИТУ ПМ, 1995. – 106 с.

К главе 4

1. *Левина Д.А., Чернышов Л.И.* // Порошковая металлургия. – 2001. – № 3/4. – С. 124–126.
2. North American PM held steady in difficult 2000 // MPR. – 2001. – V. 56. – №. 9. – P. 10–12.
3. Hoeganaes adds five products to Ancorloy range // MPR. – 2000. – V. 55. – № 7/8. – P. 4.
4. *Кардонина Н.И., Колпаков А.С.* // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2000. – № 2. – С. 15–18.

5. *Манегин Ю.В., Гуляев И.А., Омельченко А.В., Калашникова О.Ю.* // Сталь. – 1999. – № 7. – С. 73–77.
6. Expanding opportunities with chromium // MPR. – 1999. – V. 54. – № 3. – P. 22–24.
7. *Joseph M. Capus* // MPR. – 1999. – V. 54. – № 10. – P. 12–14.
8. Atmix reveals its granulated steel Powders // MPR. – 2000. – V. 55. – № 3. – P. 32–34.
9. *Анциферов В.Н., Шацов А.А.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2000. – № 7. – С. 3–8.
10. *Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р.* Карбидостали. – М.: Металлургия, 1988. – 144 с.
11. Stackpole again captures MPIF's top ferrous prize // MPR. – 1999. – V. 54. – № 9. – P. 10–13.
12. *Левина Д.А.* // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 122–126.
13. Cost savings win the day for PM parts // MPR. – 2001. – V. 56. – № 7/8. – P. 10–12, 14.

К главе 5

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. *Ч.Т. Симса, И.О. Столоффа, У.К. Хагеля*; Пер. с англ. В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. *Р.Е. Шалина.* – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
2. *Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р.* Жаропрочность никелевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1998. – 464 с.
3. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / *Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов* и др. – М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.
4. *Каблов Е.Н.* Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). – М.: •МИСиС•, 2001. – 632 с.
5. *Гарибов Г., Елисеев Ю., Гольданский Э.* // Национальная металлургия. – 2001. – № 1. – С. 34–40.
6. Properties of Aluminium Alloys. Tensile, Creep, and Fatigue Data at High and Loio Temperatures / Ed. by *J.G. Kaufman.* ASM International, 1999.
7. *Черкасов В.В., Лебедев А.В., Мельников А.В.* // Обработка легких и специальных сплавов. – М.: ВИЛС, 1996. – С. 165–169.
8. *Золоторевский В.С., Белов Н.А.* // В сб.: Научные школы МИСиС – 75 лет. Становление и развитие. – М.: •МИСиС•, 1997. – С. 353–358.
9. *Романив О.Н., Никифорчин Г.Н.*. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 296 с.
10. *Потак Я.М.*. Высокопрочные стали. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с.
11. *Беляков Л.Н., Петраков А.Ф., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б.* // МиТОМ. – 1997. – № 8.
12. *Перкас М.Д., Кардонский В.М.*. Высокопрочные мартенситно-стареющие стали. – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
13. *Штремель М.А.*. Прочность сплавов. Ч. 2. Деформация. – М.: •МИСиС•, 1997. – 526 с.
14. *Грачев С.В., Бараз В.Р.*. Теплостойкие и коррозионностойкие пружинные стали. – М.: Металлургия, 1989. – 144 с.
15. *Шлямнев А.П., Свистунова Т.В., Лапшина О.Б.* Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справочник. – М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 232 с.

16. *Ульянин Е.А., Свистунова Т.В., Левин Ф.Л.* Коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля. — М.: Металлургия, 1986. — 262 с.
17. *Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 256 с.
18. *Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M.* et al. // 11-th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, 1995, ASTM STP 1295. — P. 785—804.
19. *Shebaldov P.V., Peregud M.M., Nikulina A.V.* et al. // 12-th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, 2000, ASTM STP 1354. — P. 545—558.
20. *Shihov V.N., Nikulina A.V., Markelov V.A.* et al. // 11-th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. — 1995, ASTM STP 1295. — P. 603—622.
21. *Nikulin S.A., Goncharov V.I.* et al. Effects of Microstructure on Ductility and Fracture Resistance of Zr—1,3Sn—1Nb—0,4Fe Alloy // 11-th International Symposium of Zirconium in the Nuclear Industry, 1995, ASTM STP 1295. — P. 695—709.
22. *Nikulin S.A., Khanzin V.G., Rojnov A.B., Peregud M.M.* // 13-th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, 2001, Annecy, France. — P. 58—89.
23. Shape memory materials / *Ed.K. Otsuka, C.M. Wayman.* Cambridge, Cambridge University Press, 1999. — 284 p.
24. *Ильин А.А.* Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. — М.: Наука, 1994. — 304 с.
25. *Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П.* Эффект памяти формы. — Л., 1987. — 216 с.
26. *Prokoshkin S.D.* Regulation of the functional properties of shape memory alloys using thermomechanical treatments. Proc. Int. Symp. on Shape Memory Alloys, 22—26.08.1999, Quebeck City, CIMMP, 1999. — P. 267—277.
27. *Прокошкин С.Д., Морозова Т.В., Капуткина Л.М.* и др. // ФММ. — 1996. — Т. 81. — № 2. — С. 141—148.
28. *Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Браиловски В.* и др. // ФММ. — 2001. — Т. 91. — № 4. — С. 104—112.
29. *Хмелевская И.Ю., Прокошкин С.Д., Добаткин С.В.* и др. Структурообразование в условиях интенсивной пластической деформации и функциональные свойства сплавов с памятью формы на основе никелида титана: Матер. 1-й Евразийской конф. «Прочность неоднородных структур», ПРОСТ 2002, 16—18.04.2002. — М.: МИСиС, 2002. — С. 104.
30. *Прокошкин С.Д.* Функциональные свойства биосовместимых сплавов титан—никель с памятью формы, управление ими методами ТМО и использование в медицинских устройствах: Матер. отчетной конф. по подпрограмме «Новые материалы» Минобразования РФ, 22.11.2001. — М.: МИСиС, 2001. — С. 56—57.
31. *Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Гуртовой С.И.* Характеристики работоспособности имплантантов с саморегулирующейся компрессией из сплава ТН1: Матер. отчетной конф. по подпрограмме «Новые материалы» Минобразования РФ, 22.11.2001. — М.: МИСиС, 2001. — С. 58—59.
32. *Inoue A., Wang X.M.* // Acta Mater. — 2000. — V. 48. — P. 1383—1395.
33. *Matsumoto T.* // Materials Science and Engineering. — 1994. — V. A 179—180. — P. 8—16.
34. *Молотилов Б.В.* // Сталь. — 1996. — № 2. — С. 57—63; *Молотилов Б.В.* // Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. Т. 1. — М.: Изд. РАЕН, 1998. — С. 84—122; *Молотилов Б.В.* // Сталь. — 2001. — № 1. — С. 79—83.
35. *Смирнов О.М.* Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности. — М.: Машиностроение, 1979. — 184 с.
36. *Nieh T.G., Wadsworth J., Sherby O.D.* Superplasticity in Metals and Ceramics. — Cambridge: Cambridge University Press, 1997. — 350 с.

37. *Смирнов О.М., Ершов А.Н., Цепин М.А.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2001. — № 4. — С. 18—27.
38. *Dryden J.R., Kucerovsky D., Wilkinson D.S., Watt D.F.* // Acta Metall. — 1989. — V. 37 — P. 2007.

К главе 6

1. *Елютин А.В., Ермолаев А.А., Лаптев А.И.* и др. // Доклады РАН. — 2000. — Т. 375. — № 4. — С. 457—461.
2. *Ермолаев А.А., Лаптев А.И., Поляков В.П.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2000. — № 2. — С. 62—65.
3. *Лаптев А.И.* // Сверхтвердые материалы: Сборник научных трудов под рук. А.В. Елютина. — М.: МИСиС, 2001. — С. 90—104.
4. *Conpand D.R., Hall C.W., McGill I.R.* // Platinum Metals Review. — 1982. — V. 26. — № 4. — P. 146—157.
5. Лезвийный инструмент из сверхтвердых материалов: Справочник / Под ред. *Н.В. Новикова.* — К.: Техника, 1988. — 118 с.
6. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справочник. — М.: Металлургия, 1988. — Т. 1. — С. 8.
7. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. *Г.В. Самсонова.* — М.: Металлургия, 1969. — 455 с.
8. *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1970. — С. 238 — 264.
9. *Джейкобс П. Томпкинс* // Химия твердого состояния: Сб. / Под ред. *В. Гарнера.* — М., 1961. — С. 81 — 124.
10. *Нассенштейн Х.* // Электронная эмиссия: Сб. — 1962. — С. 80—89.
11. *Андреев Л.А., Новикова Е.А., Полушин Н.И.* и др. // В сб.: Сверхтвердые материалы. — М.: •МИСиС•, 2001. — С. 65—73.

К главе 7

1. *Штанский Д.В., Левашов Е.А.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2001. — № 3. — С. 52—62.
2. *Shtansky D.V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E.A.* // Surface and Coatings Technology. — 2001. — V. 148. — №. 2—3. — P. 204—213.
3. *Shtansky D.V., Ikuhara Y., Yamada-Takamura Y., Yoshida T.* // Science and Technology of Advanced Materials. — 2001. — V. 1/4. — P. 219—225.
4. *Shtansky D.V., Tsuda O., Ikuhara Y., Yoshida T.* // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — № 14. — P. 3745—3759.
5. *Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J.* // Journal Materials Synthesis and Processing. — 1999. — V. 7. — № 3. — P. 187—193.
6. *Vepщek S., Reiprich S.* // Thin Solid Films. — 1995. — V. 268. — P. 64—71.
7. *Дьяконова Н.Б., Штанский Д.В., Лясоцкий И.В.* // ФММ. — 1994. — Т. 78. — № 6. — С. 86—95.
8. *Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J.* // Metallurgical Material Transaction. — 1999. — V. 30A. — № 9. — P. 2439—2447.
9. *Rovensky Yu.A., Domnina L.V., Ivanova O.Y., Vasiliev Yu.M.* // Journal of Cell Science. — 1999. — V. 112. — P. 1273—1282.
10. *Elinson V.M., Sleptsov V.V., Laymin A.N.* et al. // Diamond and Related Materials. — 1999. — V. 8. — P. 2103—2109.

11. *Christiansen S., Albrecht M., Stunk H.P., Vepшek S.* // J. Vac. Sci. Technol. B. — 1998. — V. 16(1). — P. 19—22.
12. *Штанский Д.В., Левашов Е.А., Шевейко А.Н., Мур Дж.Дж.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1999. — № 3. — С. 49—57.
13. *Андриевский Р.А., Калинников Г.В., Штанский Д.В.* // ФТТ. — 2000. — Т. 42. — Вып. 4. — С. 741—746.
14. *Shtansky D.V., Ikuhara Y., Kulinich S.A.* et al. // J. Mater. Res. — 2001. — V. 16. — № 8. — P. 2271—2279.

К главе 8

1. *Кекало И.Б., Самарин Б.А.* Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. — М.: Металлургия, 1989. — 496 с.
2. *Самарин Б.А., Сумин В.И.* // В сб.: Научные школы МИСиС — 75 лет. Становление и развитие. — М.: •МИСИС•. — 1997. — С. 497—412.
3. Abstracts of 46[th] Annual Conference on Magnetism // Magnetic Materials, Seattle, Washington. — 2001. — November 12—16.
4. *Мишин Д.Д.* Магнитные материалы. — М.: Высшая школа, 1991. — 384 с.
5. *Coey J.M.D., Smith P.A.I.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2000 (1999). — P. 405—424.
6. Технология производства материалов магнитоэлектроники / *Л.М. Летюк, А.М. Балбашов, Д.Г. Крутогин* и др. — М.: Металлургия, 1994. — 416 с.
7. *Гуревич А.Г.* // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 1. — С. 98—104.

К главе 9

1. *Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б.* Синтетические ионообменные материалы. — М.: Химия, 1978. — 184 с.
2. Полиакриламид / Под ред. *В.Ф. Куренкова.* — М.: Химия, 1992. — 192 с.
3. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Полимеризация ионизующихся мономеров. — М.: Химия, 1978. — 184 с.
4. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. — М.: Химия, 1987. — 256 с.
5. *Бектуров Е.А.* Тройные полимерные системы в растворах. — Алма-Ата: Наука, 1975. — 252 с.
6. *Небера В.П.* Флокуляция минеральных суспензий. — М.: Недра, 1984. — 288 с.
7. *Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А.* и др. Катионный флокулянт КФ-91 // Наука — производству. — 2000. — № 1. — С. 40—43.
8. *Гиллет Дж.* Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. — М.: Химия, 1988. — 436 с.
9. *Бюллер К.Ю.* Тепло- и термостойкие полимеры. — М.: Химия, 1984. — 1055 с.
10. *Маслюк А.Ф., Храновский В.А.* Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. — Киев: Наукова думка, 1989. — 192 с.
11. *Красильникова М.К., Соколов Б.Д.* Новые перспективы применения белой сажи в шинной промышленности. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. — 57 с.
12. Шинная промышленность за рубежом // Экспресс-информация. — М.: ЦНИИТЭнефтехим. — 1982. — № 10. — С. 21.
13. Минеральные наполнители резиновых смесей. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. — 53 с.

14. *Красильникова М.К., Соколов Б.Д.* Современные тенденции применения природных и синтетических минеральных наполнителей в шинной промышленности. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. — 74 с.
15. *Победря Б.Е.* Механика композиционных материалов. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 336 с.
16. *Алексеев А.Г., Корнев А.Е.* Магнитные эластомеры. — М.: Химия, 1987. — 240 с.

К главе 10

1. *Бездудный Ф.Ф.* // Вестник СПГУТД. 1997. — № 1. — С. 21—28.
2. *Кукин Г.Н., Соловьев А.Н., Кобляков А.И.* Текстильное материаловедение. — М.: Легпромбытиздат, 1992. — 272 с.
3. *Евдокимова Ж.В., Вотчикова С.Н.* Проблемы сырья в производстве тканей // Легпромбизнес. Директор. — СПб.: Торговля и промышленность. — 2000. — № 4. — С. 18—19.
4. *Перепелкин К.Е.* Настоящее и будущее химических волокон: Взгляд в следующее столетие. — Легпромбизнес. Директор. — СПб.: Торговля и промышленность. — 2000. — № 8 — (с. 14—17), № 9 (с. 26—31), № 10 (с. 30—31), № 12 (с. 26—28).
5. *Ровинская Л.П., Степанова Л.И., Друзгальская Н.М.* Методика оценки конкурентоспособности трикотажных изделий: Методические указания для студентов. — СПб: СПГУТД, 1995. — 22 с.
6. Высокоэффективные технологии производства и переработки льна. — М.: ФГУП ЦНИИЛКА, 2002. — 250 с.

Научное издание

Анциферов Владимир Никитович
Бездудный Феликс Федорович
Белянчиков Лев Николаевич
Бецофен Сергей Яковлевич
Бондаренко Геннадий Германович
Бухаров Сергей Викторович
Валиев Руслан Зуфарович
Введенский Вадим Юрьевич
Горелик Семен Самуилович
Григорян Вули Аршакович
Елютин Александр Вячеславович
Золоторевский Вадим Семенович
Ильин Александр Анатольевич
Карабасов Юрий Сергеевич
Кожитов Лев Васильевич
Корнев Анатолий Ефимович
Кусакина Юлия Николаевна
Левашов Евгений Александрович
Ливанов Дмитрий Викторович
Лилеев Алексей Сергеевич
Мильвидский Михаил Григорьевич
Никулин Сергей Анатольевич
Новаков Иван Александрович
Оносова Людмила Александрова
Полушин Николай Иванович
Потапов Евгений Эдуардович
Прокошкин Сергей Дмитриевич
Ровинская Людмила Прокопьевна
Романов Виктор Егорович
Рыжонков Дмитрий Иванович
Самарин Борис Антонович
Смирнов Олег Михайлович
Столяров Александр Алексеевич
Томилин Игорь Аркадьевич
Фомина Галина Александровна
Цейтлин Генрих Маркович
Шлямнев Анатолий Петрович
Шляпин Сергей Дмитриевич
Штанский Дмитрий Владимирович
Штремель Мстислав Андреевич
Ягодкин Юрий Дмитриевич

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под научной редакцией *Ю. С. Карабасова*

Редакторы издательства
О. В. Иванова, И. Е. Оратовская
Художественный редактор *В. И. Володина*
Технический редактор *А. Н. Степанова*
Корректор *Н. А. Ростовская*
Оригинал-макет и оформление *А. И. Гавриченков*

ИБ № 61

ЛР № 020777 от 13.05.98
Подписано в печать 21.10.2002. Формат бумаги 70×100 1/16
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Печ. л. 46. Усл.-печ. л. 59,8. Уч.-изд. л. 63,2. Тираж 1000 экз.
Изд. № 188/073-А Заказ № 6928
•МИСИС•, 119991, ГСП, Москва, В-49, Ленинский проспект, 4

Отпечатано в «ППП «Типография «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6